CHEMICAL LIBRARY

Geschlossen am 5. Dezember 1918.

1918. No. 18—20.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GENERAL LIBRARY
APR 26 1919
UNIV. OF MICH.

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 98.

SECHSTES BIS ACHTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 15.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von der Postbestellung und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den [illegible] (= 2 Bände) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto [illegible] ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

O. Hinsberg: Zur Theorie der Säuren 145

Mitteilungen aus dem Laboratorium des Instituts für anorganische Technologie an der K. K. Deutschen techn. Hochschule in Prag.

Franz Wenzel: Die chemische Struktur der Atome.

I. Die typischen Elemente 155

II. Die Valenzmassen und ihre Bindungsarten 168

III. Die Stereoisomerie der Ammoniumverbindungen 178

IV. Das metallische Kohlenstoffatom 193

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine (Pinacyanole, Dicyanine) 204

Versuchsteil.

Über die Pinacyanole. Mitbearbeitet von Frl. C. Bauer und Frl. P. Merkel 218

Darstellung des Pinacyanols aus Chinaldinjodäthylat mit Luftsauerstoff. Nach Versuchen von G. Scheibe 220

Über die Homologen der Pinacyanole aus 2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin, sowie aus 2,4,6-Trimethylchinolin (Pseudodicyanine), sowie über die Dicyanine. Mitbearbeitet von C. Bauer, G. Scheibe und R. Müller 222

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Ernst Müller und Hertha Willenberg: Über Mikro-elementaranalyse. (Eingegangen 3. November 1918.)

Zur Theorie der Säuren;

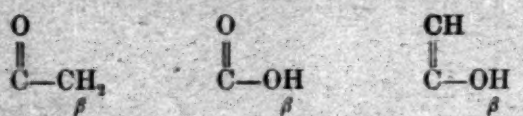
von

O. Hinsberg.

(Eingegangen am 12. Juli 1918.)

Bekanntlich ist der Einfluß, den doppelt oder dreifach gebundene Atome, wie C=O, C≡N, $S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ im Molekül anorganischer und organischer Verbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome ausüben, zuerst durch die Untersuchungen von Henrich und Vorländer klargestellt worden.[1])

Atomgruppen der obengenannten Art wurden nach Vorländer-Jacobson reaktivierende Gruppen genannt. Damit sollte ausgedrückt werden, daß sie die Eigenschaft besitzen, in β-Stellung zu einem der Atome der Gruppe befindliche Wasserstoffatome stark reaktionsfähig zu machen, z. B.:



Ich habe später[2]) darauf hingewiesen, daß der Einfluß der doppelt und dreifach gebundenen Atomgruppen in vielen Fällen darauf hinausläuft, daß in β-Stellung befindliche Wasserstoffatome in den Zustand der Ionisierbarkeit zu versetzen und es wurde damals vorgeschlagen, Gruppen der genannten Art ionogene Gruppen zu nennen.

In neuerer Zeit sind nun — im Verfolg des Prinzips der mehrfachen Valenzzentren — neue Gesichtspunkte aufgetaucht, welche dazu auffordern, die eben angeführten Gesetzmäßigkeiten einer neuen Betrachtung zu unterziehen, was hiermit erfolgen soll. Vorausnehmend sei bemerkt, daß, wenn im

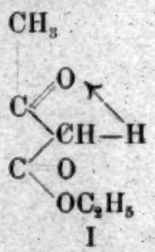
[1]) Vgl. Henrich, Theorie d. organ. Chemie, S. 83.

[2]) Dies. Journ. [2] 84, 169 (1911).

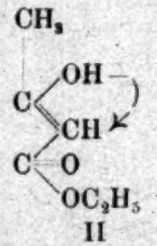
folgenden vom Säuremolekül die Rede ist, stets das elektrolytisch nicht dissoziierte Molekül gemeint ist.

Die Keto-Enolisomerie.

Der Acetessigester, welcher als Vertreter der β-Dicarbonylverbindungen von der Form $R.CO—CH_2.CO.R'$, hier näher besprochen werden soll, existiert bekanntlich in zwei Formen, der Ketoform (I) und der Enolform (II)



I



II

Beide Formen gehen sehr leicht ineinander über. Der reine Ketoester lagert sich nach Versuchen von Knorr[1]) allerdings erst im Zeitraume von Wochen bei Zimmertemperatur in den Gleichgewichtsester, welcher 7,4% Enolform und 92,6% Ketoform enthält, um. Rascher geht die Umlagerung des reinen Enolesters in den Gleichgewichtsester vor sich; sie beansprucht bei Zimmertemperatur ca. 14 Tage. Durch Auflösen in Lösungsmitteln verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolester. „Dabei entsteht ein neues Gleichgewicht, das von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung, der Löslichkeit und auch von der Konzentration abhängt".[2])

Die Erscheinung beruht offenbar auf der Wanderungsfähigkeit, Beweglichkeit, desjenigen H-Atoms im Molekül des Acetessigesters, welches abwechselnd unter dem Einfluß der ionogenen Gruppen C—O (Ketoform) und C—CH—C=O (Enolform) steht.

Eine völlige Erklärung im Sinne der Molekularmechanik, weshalb die doppelt gebundenen Atomgruppen diesen Einfluß auf β-Wasserstoffatome haben, läßt sich heute nicht geben. Es läßt sich nur allgemein ausdrücken, daß das in Rede

[1]) Ber. 44, 1147 (1911).

[2]) Zitat aus Henrich, Theorie d. organ. Chemie, II. Aufl., S. 167.

stehende H-Atom unter dem Einfluß einer Hauptvalenz und zugleich mehrerer Nebenvalenzen steht, welche von den doppelt gebundenen Atomen ausgehen. Infolge hiervon wird es innerhalb des Moleküls beweglich und ist, sowohl in der Ketoform an C, wie in der Enolform an O nur lose gebunden. Schwache Anstöße von außen sind daher imstande, es aus einer relativen Ruhelage (Ketoform) in eine zweite relative Ruhelage (Enolform) überzuführen.

Die Sache liegt nun so, daß die Ketoform des Acetessigesters keine Säure ist, weder die Fähigkeit zur Salzbildung, noch elektrolytische Leitfähigkeit sind vorhanden. Beides findet sich bei der Enolform vor: sie ist eine, wenn auch schwache Säure.

Für das Zustandekommen einer Säure ist, bei dieser Klasse von Verbindungen, also offenbar zweierlei nötig, einmal ein bewegliches H-Atom und zweitens ein Sauerstoffatom, mit welchem es in (lockere) Bindung tritt.

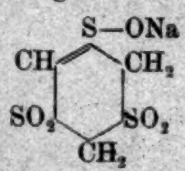
Fehlt eine der beiden Bedingungen, ist das bewegliche H-Atom an Kohlenstoff gebunden, oder ist, wegen Fehlens einer ionogenen Gruppe, das an Sauerstoff gebundene H-Atom nicht genügend beweglich (wie bei den gesättigten Alkoholen), so ist die Verbindung keine Säure.[1])

Die Sauerstoffsäuren.

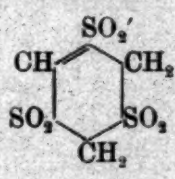
Bekanntlich sind die Sauerstoffsäuren durch das Vorhandensein der Gruppe $R{<}^{O}_{OH}$ in ihrem Molekül charakteri-

---

[1]) Eine nähere Ausführung des Themas findet sich in meiner Abhandlung über ionogene Atomgruppen und Atome [dies. Journ. [2] 84, 169 (1911). Ich habe dort und an anderer Stelle gelegentlich die Ansicht geäußert, daß in gewissen Fällen auch das an C gebundene H- oder Metallatom elektrolytisch abdissoziieren könne. So wurde das Na-Salz des Trimethylentrisulfons als echtes Kohlenstoffsalz aufgefaßt. Diese Anschauung ist nicht haltbar. Das genannte Natriumsalz ist also:



bzw. in Lösung



+ + Na.

Vgl. dies. Journ. [2] 85, 352 (1912).

siert; es mögen als Beispiel zwei dieser Säuren, Essigsäure und Schwefelsäure, angeführt werden:

Das „saure" Wasserstoffatom steht unter dem Einfluß einer Hauptvalenz (vom Sauerstoff der Hydroxylgruppe ausgehend) und mehreren Nebenvalenzen, die von den doppelt gebundenen Atomen ausgehen. Es muß daher beweglich und locker gebunden sein. Infolge dieser lockeren Bindung durch eine Einzelvalenz wird es wahrscheinlich Schwingungen zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Gruppe $R<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ ausführen, so daß also zwei relative Ruhelagen, die der Formel nach übrigens strukturidentisch sind, im Molekül der Sauerstoffsäuren vorhanden sind.

Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie bei der Enolform des Acetessigesters; die Säurefunktion ist in beiden Fällen an das Vorhandensein eines beweglichen, an Sauerstoff gebundenen H-Atoms geknüpft.

Acetylen, C_2H_2.

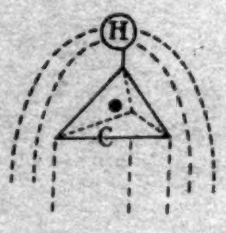
Acetylen hat einige Eigenschaften einer echten Säure, aber nicht alle. Seine beiden Wasserstoffatome können durch Metalle ersetzt werden. Solche salzartige Verbindungen mit den Schwermetallen (C_2Ag_2, C_2Cu_2) entstehen durch Behandeln eines Salzes des betreffenden Metalles mit Acetylen bei Gegenwart von Ammoniak. Andere, z. B. Natriumcarbid, C_2Na_2 und Calciumcarbid, C_2Ca, erhält man durch Überleiten von Acetylen über erhitztes Natrium bzw. durch Erhitzen von Kalk mit Kohle auf 3500°.

Die Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation sind bei derartigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen bisher nicht beobachtet worden; ebensowenig bei Acetylen selbst.

Es bestätigt sich also hier die Erfahrung, daß das Kohlenstoffatom nicht befähigt ist, als Anion aufzutreten. Ich habe

dies bei einer früheren Gelegenheit zu erklären gesucht:[1]) Ebensowenig wie das C-Atom seine durch den Kern sehr festgehaltenen vier Valenzelektronen abgibt, kann es fremde Valenzelektronen in seinen Verband aufnehmen, da seine Aufnahmefähigkeit für Elektronen durch die Zahl 4 begrenzt ist. Anscheinend können nur die zweikernigen Elemente der Gruppen 5 bis 7 des periodischen Systems als Anionbildner auftreten. Man kann Acetylen hiernach etwa als eine Halbsäure bezeichnen.

Trotz der konstitutionellen Verschiedenheit des Acetylens und der eben besprochenen sauerstoffhaltigen Säure scheinen sie doch eines gemeinsam zu haben, nämlich die Beweglichkeit des durch Metall vertretbaren H-Atoms.



In der obenstehenden Zeichnung ist das H-Atom einer der beiden CH-Gruppen des Acetylens durch die nach Herstellung der dreifachen Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen übrig bleibende Valenz gebunden. Daneben gehen aber ohne Zweifel noch Kraftlinien von den übrigen Valenzstellen[2]) des C-Atoms zum H-Atom, denn die Absättigung der 6 C-Valenzen unter sich ist keineswegs vollständig, wie sich aus dem großen Energieinhalt des Acetylenmoleküls ergibt. Dann sind die H-Atome des Acetylens unter ähnlichen Bedingungen, wie das H-Atom, in einer Sauerstoffsäure oder im Acetessigester; sie stehen unter dem Einfluß mehrerer Valenzkräfte und werden dadurch beweglich.

Wir hätten also auch hier die Beweglichkeit und damit zusammenhängend die schwache Bindung des H-Atoms an eine

---

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 125 (1917).

[2]) Valenzstellen = Ausgangspunkte der Kraftlinien im Atom und Molekül.

Einzelvalenz als Bedingung für das Zustandekommen einer säureähnlichen Verbindung wahrscheinlich gemacht.

Cyanwasserstoffsäure.

Die Blausäure ist nach dem heute vorliegenden Tatsachenmaterial sehr wahrscheinlich ein allelotropes Gemisch der beiden Verbindungen I und II:[1])

I

II

Diese Auffassung läßt sich auch von dem hier angenommenen Standpunkt aus wie folgt theoretisch begründen.

Für eine Verbindung von der Formel I treffen dieselben Überlegungen zu, die beim Acetylen gemacht wurden. Das H-Atom wird infolge der Nachbarschaft der dreifachen Bindung beweglich, aber, da es sich an Kohlenstoff befindet, nicht ionisierbar sein. Auch in Formel II muß es, unter dem Einfluß der ungesättigten Valenzen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms stehend, beweglich sein. Es kommt also zu einem Hin- und Herschwingen des H-Atoms zwischen den beiden relativen Ruhelagen I und II, von denen nur die eine eine echte Säure repräsentiert (Bindung des H an Stickstoff, einem Element der 5. bis 7. Gruppe des periodischen Systems).

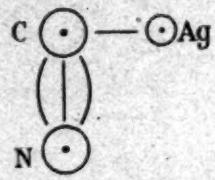
Von den Salzen der Blausäure leiten sich die Schwermetallsalze AgCN, CuCN, $Hg(CN)_2$ wahrscheinlich von der Form I ab.[2]) Dann würde die Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften von Cyansilber und Chlorsilber durch eine Strukturanalogie der beiden Verbindungen zu erklären

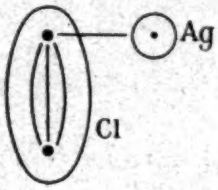
---

[1]) Vgl. Meyer-Jacobson, I, 2, S. 1262 (II. Aufl.).

[2]) Daß die genannten Salze eine Sonderstellung unter den Cyaniden einnehmen, geht aus folgendem hervor. 1. Sie geben im Gegensatz zu den übrigen Salzen der Blausäure die Isopurpursäurereaktion nicht. 2. $Hg(CN)_2$ zeigt in wäßriger Lösung ein nur minimales Leitungsvermögen. Vgl. Meyer-Jacobson, I, 2, S. 1272 (II. Aufl.).

sein; in dem ersten Salz ist eine dreifache Bindung intramolekular, in dem zweiten intraatomar vorhanden[1]):





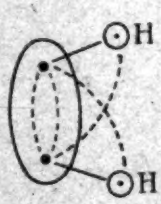
Die übrigen Salze der Blausäure leiten sich, da sie elektrolytisch dissoziierbar sind, ohne Zweifel von Formel II ab.

Daß aber die Salze in Form I leicht in die isomere Form übergehen können und umgekehrt, beweisen die Alkylierungsversuche (Einwirkung von Halogenalkylen auf Cyanide), bei welchen sehr oft die der beiden Formen entsprechenden Alkylester (Nitrile und Isonitrile) nebeneinander entstehen; ebenso wie bei der Methylierung der freien Blausäure mit Diazomethan Acetonitril und Methylcarbylamin nebeneinander erhalten werden.

Die Beweglichkeit des H-Atoms in der Blausäure und ebenso die des Metallatoms in den Cyaniden läßt sich also hier — wie schon eingangs bemerkt — experimentell nachweisen. Die theoretischen Betrachtungen führen zu demselben Resultat.

Schwefelwasserstoff.

Der graphische Ausdruck für das Schwefelwasserstoffmolekül ist, wenn man die Zweikernformel des Schwefels verwendet, der folgende:



Die beiden H-Atome sind auch hier wahrscheinlich beweglich und daher nur lose an das Schwefelatom gebunden, da sie nicht nur unter dem Einfluß einer Hauptvalenz,

[1]) Vgl. Hinsberg, Über Valenzzentren III; dies Journ. [2] **96**, 169 (1918).

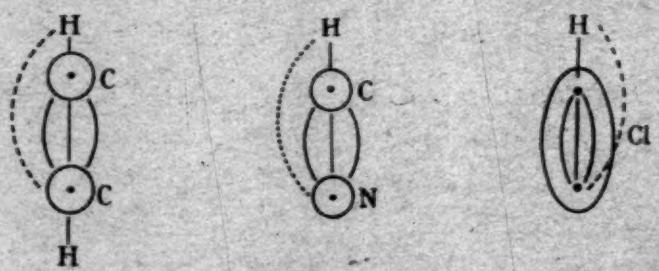
sondern auch von mehreren Nebenvalenzen stehen, insofern auch das Valenzzentrum, mit welchem das H-Atom nicht direkt verknüpft ist, seinen Einfluß auf dieses ausübt. Die Struktur-Analogie mit dem Acetylen ist unverkennbar. Daher zeigen auch beide Gase in ihren Schwermetallverbindungen eine gewisse Ähnlichkeit; es sind auf beiden Seiten im Wasser unlösliche Niederschläge.

Dabei besitzt aber der Schwefelwasserstoff, hierin dem Acetylen ungleich, in wäßriger Lösung ein, wenn auch geringes Leitvermögen und muß daher als Säure aufgefaßt werden.

Das entspricht der hier vertretenen Theorie, nach welcher der H_2S eine Säure sein sollte, da seine H-Atome genügend beweglich an ein Ionogen I. Ordnung[1]) (als solche sind die Elemente der V.—VIII. Gruppe des periodischen Systems zu zu betrachten) gebunden sind.

Die Halogenwasserstoffsäuren.

Die Übereinstimmung im Bau der Chlorwasserstoffsäure, des Acetylens und der Cyanwasserstoffsäure (Nitrilform) ergibt sich ohne weiteres, wenn man die Formeln der drei Verbindungen nebeneinander stellt, wobei für das Chloratom die früher von mir gegebene Zweikernformel[1]) benutzt werden soll:



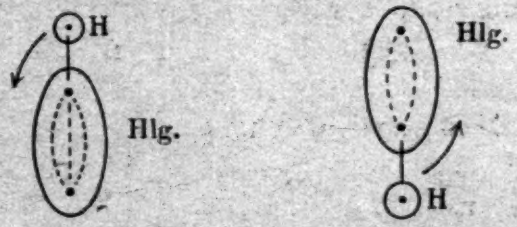
Wie beim Acetylen und der Blausäure steht dem sauren H-Atom von HCl ein vierwertiges Valenzzentrum gegenüber, von dessen vier Valenzen drei mit drei Valenzen eines zweiten dreiwertigen Valenzzentrums ausgeglichen sind, während die vierte das H-Atom bindet. Dabei gehen aber ohne Zweifel Kraftlinien von Nebenvalenzen, welche von dem zweiten Valenzzentrum ausgehen, an das H-Atom, denn es ist nicht an-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 184 (1911).

zunehmen, daß der durch die sichelförmigen Bindestriche angedeutete Valenzausgleich innerhalb des Chloratoms ein vollständiger ist.

Damit wäre aber auch für die (nicht elektrolytisch dissoziierte) Salzsäure und mit ihr für die übrigen Halogenwasserstoffsäuren die Beweglichkeit des H-Atoms und die lockere Bindung an eine Valenzstelle zu folgern.

Es ist dementsprechend anzunehmen, daß die beiden Atome des Halogenwasserstoffmoleküls ihre gegenseitige Lage unter dem Einfluß sehr kleiner Anstöße von außen verändern können. Dabei ergibt sich folgendes Bild, unter der Voraussetzung, daß das H-Atom Kugelform, das Chloratom die Form eines Rotationsellipsoids oder Eiform hat:



Ob, ähnlich wie beim Acetessigester zwei retative Gleichgewichtslagen existieren, etwa die in der Figur dargestellten, muß dahingestellt bleiben.

Zusammenfassung.

1. Säuren sind Verbindungen, welche Wasserstoff entweder allein (HCl, H_2S) oder mit anderen Elementen zusammen (Sauerstoffsäuren, Acetessigester, Blausäure) an ein Element der Gruppe V—VII des periodischen Systems gebunden enthalten.

Denn nur diese Elemente sind befähigt, Anionen zu bilden, d. h. fremde Valenzelektronen zur Ergänzung ihres eigenen Bestandes bis zur Gesamtzahl von acht Elektronen im Atom (vier Elektronen auf jedes der beiden Valenzzentren) aufzunehmen und festzuhalten. Daß bei dieser Aufnahme von Valenzelektronen entstehende Anion enthält im Falle der Säuren vom Typus HCl und H_2S die Elektronen wahrscheinlich in einem durch beifolgendes Schema ausgedrückten Ausgleich mit den beiden Kernen (Valenzzentren), der an den intra-

atomaren Ausgleich der Valenzen bei den Edelgasen erinnert[1]), aber nicht wie bei diesen vollständig, sondern unvollständig ist, da die Zahl der positiven und negativen elektrischen Ladungen im Atom nicht gleich ist. Auf eine Übereinstimmung der Anionen von Cl usw. mit den Edelgasen bezüglich ihrer Struktur hat Kossel bereits hingewiesen.[2])

2. Das saure Wasserstoffatom befindet sich im elektrolytisch nicht dissoziierten Molekül in einem besonderen Zustand, welcher durch Beweglichkeit und schwache Bindung durch die Einzelvalenz charakterisiert worden ist. Eine scharfe Definition dieses Zustandes im Sinne der Molekularmechanik ist vorläufig nicht möglich. In einzelnen Fällen (Acetessigester, Blausäure) kann er durch die Bezeichnung Allelotropie ausgedrückt werden.[3]) Hervorgerufen wird dieser Zustand durch in jeder Säure vorhandene doppelte oder dreifache Bindungen, und zwar sind diese Bindungen intraatomare, zwischen zwei Valenzzentren (Ionogene I. Ordnung Cl, S) oder sie sind intramolekular (Ionogene II. Ordnung bei den Sauerstoffsäuren, Acetessigester usw., Blausäure).

Es kann vermutet werden, daß diese Beweglichkeit und lockere Bindung des H-Atoms innerhalb des Säuremoleküls eine Vorbedingung für dessen Zerfall in Anion und Kation ist.

Freiburg i. B.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 96, 168 (1917).

[2]) Ann. d. Physik 49, 229 (1916).

[3]) Allelotropie ist aus energetischen Gründen nur bei flüssigen und gelösten Substanzen möglich. Henrich, Theorie d. organ. Chemie, II. Aufl., S. 149. Dies gilt auch für den hier betrachteten Bewegungszustand des H-Atoms im Säuremolekül.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für organische Chemie an der K. K. Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Die chemische Struktur der Atome. I.

Die typischen Elemente;

von

Franz Wenzel.

(Eingegangen am 22. Juni 1918.)

Allgemeine Annahmen über die Atome hinsichtlich der Art und Verteilung der Kräfte, welche die chemische Bindung der Atome untereinander in den Molekülen bewirken, wie sie gegenwärtig in der anorganischen Chemie vielfach benutzt werden und auch bei den Kohlenstoffverbindungen in einfachen Fällen Anwendung finden können, reichen zur Erklärung zahlreicher Isomerieerscheinungen der organischen Chemie nicht aus; hierfür sind besondere Annahmen über die Atome unbedingt erforderlich, von der Art etwa, wie sie van't Hoff für das C-Atom zur Darstellung der optischen Isomerie und O. Hinsberg[1]) für das S-Atom zur Begründung der Isomerie der beiden β-Naphtolsulfide eingeführt haben, indem sie den Atomen eine bestimmte Zahl von gerichteten Valenzen zuschreiben, deren relative Richtungen im Raume nur in beschränktem Maße veränderlich gedacht sind.

Als allgemeine Annahmen sind bisher im wesentlichen zwei Grundvorstellungen entwickelt worden, deren Charakteristik und Anwendungsfähigkeit auf einige einfache Isomerieerscheinungen kurz zusammengestellt seien:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 302 (1916).

	Le Bel:	Werner:
	Affinität, primär geteilt in einzelne Valenzen; Anziehung aller Atome untereinander bis zur Berührung von Abstoßungszonen.	Affinität, primär ungeteilt; Verteilung derselben infolge Beanspruchung durch andere Atome und Streben dieser nach Erreichung größter Bindeflächen.
In Anwendung auf das C-Atom bei		
optischer Isomerie	ausreichend	ausreichend
cis-trans-Isomerie	nicht ausreichend	ausreichend
auf das N-Atom bei		
Oximen	ausreichend	nicht ausreichend
Diazotaten	nicht ausreichend	nicht ausreichend

Keine dieser beiden Vorstellungen kann daher in konsequenter Weise zur Anwendung gebracht werden, und keine derselben reicht aus, die einfache Isomerie der Diazotate namentlich bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Azokörper zu begründen. Durch diese und zahlreiche andere Isomerieerscheinungen aus dem Gebiete der Stickstoffverbindungen, welche in der Literatur beschrieben sind, und welche mit Hilfe allgemeiner Vorstellungen weder einheitlich erklärt noch formelmäßig dargestellt werden können, sind wir gezwungen, über die Valenzen des Stickstoffs bestimmte Annahmen zu machen.

Um eine Grundlage für solche besondere Annahmen zu gewinnen, habe ich den Versuch[1]) gemacht, das ähnliche Verhalten der tertiären Amine und der Olefine bei Additionsreaktionen durch das Vorhandensein einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatome selbst zu erklären, und bin auf diesem Wege zu Strukturbildern für die Atome der Elemente C, N, O gelangt, welche das chemische Verhalten der Elemente auszudrücken vermögen, eine überraschende Verwendbarkeit zeigen und außerdem eine objektive Bestätigung dadurch finden, daß für zwei prinzipiell und praktisch wichtige Fälle in den folgenden Mitteilungen gezeigt werden kann, daß die theoretisch erschlossene, räumliche Anordnung der Valenzrichtungen

[1]) Monatsh. f. Chemie 38, 267 (1917).

übereinstimmt mit der relativen Lage der Atome im Krystallgitter entsprechender Stoffe. Die Beweiskraft der Krystallstruktur mag vielleicht zweifelhaft erscheinen, da die Untersuchung einfacher anorganischer Verbindungen komplizierter gebauter Atome zur Ansicht führte, daß im Krystall der Molekülverband zurücktritt und die einzelnen Atome selbständig die Krystallstruktur bestimmen. Daß dies nicht zutreffend sein kann, beweist der Umstand, daß einerseits bei einfach gebauten Atomen die chemischen Valenzen ausreichen, den Krystallbau hervorzubringen, wie beim Diamant[1]), und daß andererseits bei komplizierten organischen Molekülen unmöglich angenommen werden kann, daß diese im Krystalle in die Atome aufgelöst sind, da in diesem Falle wohl kaum zu erwarten wäre, daß die Atome sich beim Lösen oder Schmelzen des Krystalls wieder zur richtigen Verbindung zusammenfinden und nicht auch Isomere oder Spaltprodukte derselben bilden würden. Neuerdings hat auch P. Groth[2]) auf die Beziehung zwischen Ringbildung und Krystallstruktur aufmerksam gemacht und F. Rinne[3]) den Zusammenhang zwischen chemischem Molekül und Krystallbau erörtert. Wenn auch die Lagerung der Atome im Krystall nach Abstand, Raumkoordinaten und Symmetrie zeigt, daß er in mathematischer Vorstellung aus Atomraumgittern aufgebaut gedacht werden kann, so läßt sich doch nicht verkennen, daß auch engere Zusammenhänge zwischen den mathematisch selbständigen Partikeln bestehen. Es werden daher die Krystallgitter bei Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften der Stoffe benutzt werden können, um Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung der Valenzrichtungen an den Atomen zu machen und sie so als Beweismittel für die Zuverlässigkeit der Strukturbilder heranzuziehen.

Der Aufbau der Strukturbilder der Atome ist auf zwei Hypothesen gegründet, und es soll daher zunächst die Berechtigung dieser Hypothesen erörtert werden. Die erste bildet die Annahme einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatom selbst. Eine solche setzt voraus, daß das dreiwertige

---

[1]) Ber. 50, 19 (1917). [2]) Ber. 47, 2063 (1914).
[3]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie usw. Bd. II, S. 64 (1916).

Stickstoffatom aus zwei Teilen besteht, welche durch eine Doppelbindung vereinigt sind, und sie führte so zum zweikernigen Stickstoffatom[1]),

einem chemischen Atommodell, welches eine Reihe von unerklärten oder zusammenhanglosen Erscheinungen aus dem Gebiete der organischen Stickstoffverbindungen einheitlich darzustellen gestattet, was für die Berechtigung der Annahme spricht.

Die zweite Hypothese liegt darin, daß die Masse 14,01 des Stickstoffatomes auf die an demselben erkennbaren Valenzen gleichmäßig aufgeteilt wird. Da das dreiwertige Stickstoffatom 3 Valenzen hat und die Doppelbindung in demselben weitere 4 Valenzen verbraucht, kommen im ganzen 7 Valenzen in Betracht; es entfällt daher auf jede Valenz eine Masse von annähernd 2 Masseneinheiten, welche als Valenzmasse 2 bezeichnet werden wird. Die beiden Kerne des Stickstoffatomes werden dadurch weiter aufgelöst, indem der eine (α-Kern) in drei Valenzmassen geteilt wird, der andere (β-Kern) in vier. Die Massenmittelpunkte der Valenzmassen aber wurden unter der Voraussetzung gleichmäßiger räumlicher Verteilung in jedem Kerne in die Eckpunkte eines Dreiecks bzw. Tetraeders verlegt, wodurch als Strukturbilder des N-Atomes entstanden:

3-wertig 5-wertig

[1]) Monatsh. f. Chemie 38, 279 (1917).

Es wird also angenommen, daß jede Valenz zu einer bestimmten Massengröße in Beziehung steht. Ob eine solche Hypothese zulässig ist, darüber kann von vornherein natürlich ein Urteil nicht gefällt werden, darüber kann vielmehr nur ihre Brauchbarkeit entscheiden, und diese soll in der vorliegenden Mitteilung geprüft werden.

Würden meine Entwicklungen vom Sauerstoffe ausgegangen sein, so hätte sich die Valenzmasse zu genau 2 Masseneinheiten ergeben. In den Atomen verschiedener Elemente erscheint also die Valenzmasse 2 mit verschiedenen Massenwerten, welche von 2 ganz wenig abweichen können; sie muß daher eine in geringem Grade veränderliche Masse besitzen, und so schließt die zweite Hypothese noch eine dritte in sich, gegen die jedoch in einer Zeit, in der die Physik die veränderliche Elektronenmasse mit Erfolg bereits rechnerisch zur Anwendung bringt, ernstliche Bedenken kaum werden erhoben werden können. Solche Bedenken gegen meinen Versuch, zum Aufbau der Strukturbilder der Atome wenige ganzzahlige Massenteilchen heranziehen zu wollen, könnten eben durch die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen veranlaßt werden, weil diese zur Vorstellung führten, daß die Atome aus zahlreichen außerordentlich kleinen Massenteilchen zusammengesetzt sein müßten.

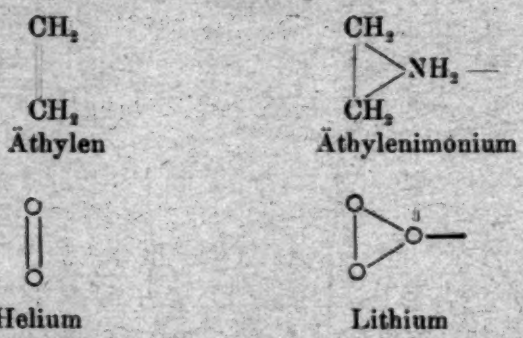
Unter diesen Voraussetzungen konnten für die annähernd geradzahligen Elemente der ersten kleinen Periode, für C, N, O, Strukturbilder entwickelt werden, welche aus einzelnen Valenzmassen 2 (Zeichen o) aufgebaut und in der späterfolgenden Zusammenstellung dargestellt sind.

Auch das Heliumatom können wir mit Hilfe der Valenzmasse 2 formulieren, entsprechend der Erscheinung, daß die α-Partikeln des radioaktiven Zerfalles für jede elektrische Ladung (Valenz) eine Masse 2 besitzen und durch Entladung in Helium übergehen.

Ebenso wie für die Elemente C, N, O, können für die Elemente Li, Be, B leicht Strukturbilder gewonnen werden, und zwar sind es die einzig möglichen, welche unter den wenigen gemachten Voraussetzungen konstruiert werden können. Diese Elemente haben ungefähr die ungeradzahligen Atomgewichte 7, 9 und 11; daher wird zu ihrem Aufbau auch

eine ungeradzahlige Valenzmasse erforderlich sein, wofür nur eine Valenzmasse 3 in Betracht gezogen werden kann, wenn man die genetischen Beziehungen der Atome zueinander, wie sie im periodischen Systeme zutage treten, zum Ausdruck bringen will. Aus dem nullwertigen Helium wird man sich das einwertige Lithium durch Anlagerung einer Valenzmasse 3 entstanden denken können. Zu den Bestandteilen des Heliums kommt also eine Valenzmasse 3 hinzu, welche die chemische Valenz des Lithiumatomes trägt. Um auch hier die gegenseitige Bindung der Valenzmassen untereiander anzudeuten, wurden einfache Bindestriche zwischen denselben eingesetzt. Es ergibt sich dadurch für das Lithium ein Strukturbild, welches vollständig befriedigen kann.

Ein organisch-chemischer Vergleich vermag das Verhältnis von Lithium zu Helium zu erläutern. Wenn wir das Helium mit dem Äthylen in Parallele stellen, so würde das Lithium etwa einem Äthylenimonium entsprechen:



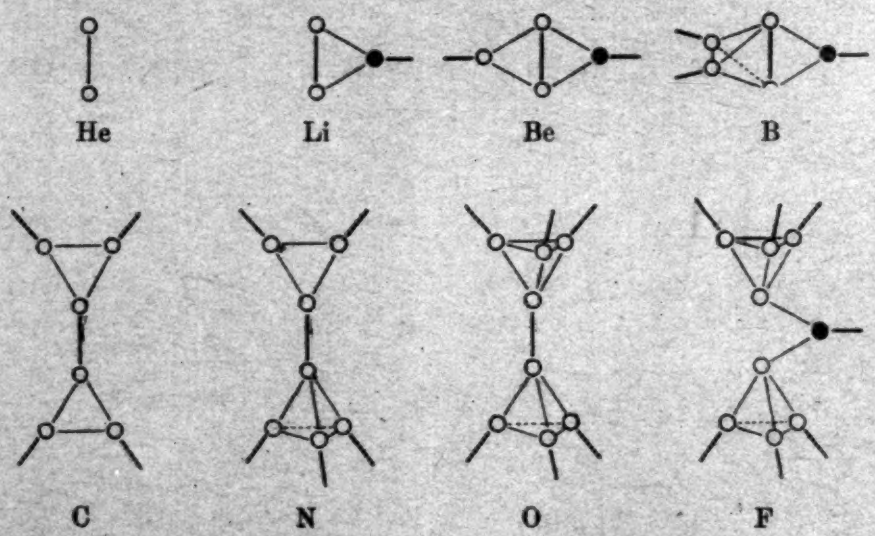
Während in dem einen Falle aus dem nullwertigen Helium das einwertige Alkalimetall Lithium hervorgeht, würde im anderen aus dem indifferenten Äthylengase ein einwertiges Äthylenimonium abgeleitet werden können, welches in Form seines stark basischen, einsäurigen Hydroxyds bekannt ist.

Durch Anwendung der gleichen Überlegungen, welche zur Ermittlung der Valenzmassen und der Struktur des Lithiumatoms dienten, auf die Elemente Be und B gelangt man abermals zu einer Valenzmasse 3 neben drei bzw. vier Valenzmassen 2. Die für die Elemente Li, Be und B erhaltenen Strukturbilder zeigen einen ähnlich systematischen Aufbau wie jene der Elemente C, N und O. Beim Elemente B wurden die beiden äußeren Valenzmassen 2 untereinander verbunden, was durch

die Beziehung dieses Elementes zum 3-wertigen N-Atom nahegelegt wird.

Das Fluor endlich hat ein Atomgewicht, welches um drei Einheiten größer ist als jenes des Sauerstoffs, während die Maximalwertigkeit der Gruppe, in welcher es steht, um 1 höher ist, als die der Sauerstoffgruppe. Es wird daher anzunehmen sein, daß die siebente Valenz der Halogene durch das Vorhandensein einer Valenzmasse 3 verursacht wird; diese aber ist im Strukturbilde des Sauerstoffatoms nur unterzubringen durch Einfügung derselben zwischen die beiden zentralen Valenzmassen des Sauerstoffatoms. Hierbei werden die beiden Formelhälften des Heliums, aus welchem wir uns die anderen Elemente der gleichen Periode durch Anlagerung von Valenzmassen entstanden denken können, voneinander getrennt.

Damit sind für alle Elemente der ersten kleinen Periode, für die typischen Elemente also, die Strukturbilder entwickelt:



○ = Valenzmasse 2. • = Valenzmasse 3.

Durch Vergleich der vorstehenden Strukturbilder läßt sich erkennen:

Die Elemente der ersten kleinen Periode können aus dem Helium hervorgegangen gedacht werden durch systematische Anlagerung von Valenzmassen 2 und Valenzmassen 3 in wachsender Zahl von 1 bis 7 an die beiden Hälften des Heliumatoms.

In gleicher Weise können auch für einige weitere Elemente Strukturbilder abgeleitet werden, welche bei gleichen chemischen Eigenschaften jenen für die typischen Elemente ähnlich sind. Für die Elemente der zweiten Periode ergeben sich analoge Bilder, wenn man ihrem Aufbau das Neonatom zugrunde legt. Auf diese und auf eine genauere Besprechung der Strukturbilder einzelner der bisher genannten Elemente werde ich noch zurückkommen; im übrigen wird jeder organische Chemiker aus den Strukturbildern leicht seine Schlüsse ziehen können. Auf einige allgemeinere Fragen dagegen möchte ich hier kurz eingehen, da sie jetzt schon behandelt werden können und ihre Beantwortung durch die Entwicklung der Strukturbilder nähergerückt erscheint.

Die Verschiedenheit von Valenzen.

Die Verschiedenheit der Valenzen wird vorwiegend als etwas Gegensätzliches zum Ausdruck gebracht, indem man von der Wasserstoffwertigkeit und von der Sauerstoffwertigkeit der Elemente spricht. Dies führte R. Abegg[1]) zu seiner Valenztheorie, welche jedem Elemente Normalvalenzen und Kontravalenzen zuschreibt, die sich in ihrer Zahl zu 8 ergänzen, und deren gegenseitiges Zahlenverhältnis sich entsprechend der periodischen Anordnung der Elemente regelmäßig ändert. Wenn man von dieser Auffassung vom Charakter der Valenzen ausgeht, wird es unerwartet erscheinen, daß in den Alkalimetallen und in den Halogenen jene Valenz, welche in dem einen Falle elektropositiv, im anderen elektronegativ ist, durch die gleiche Valenzmasse verursacht sein soll. Für den organischen Chemiker ist dies nicht auffallend: denn in gleicher Weise, wie das Verhalten von Atomgruppen in organischen Verbindungen wesentlich beeinflußt ist durch die Art ihrer Bindung und durch die benachbarten Atomgruppen, so wird auch der Charakter der Valenzen abhängig sein können von der Bindungsweise der ihnen zugehörigen Valenzmassen in den Atombildern und von der Art der Massen, welche mit ihnen durch sie verknüpft sind. Dies ist in der Tat durch Vergleich

[1]) Z. f. anorg. Chem. 39, 330 (1904).

der Strukturbilder der Atome mit den Eigenschaften der Elemente sofort zu erkennen.

Gleichheit der Valenzen eines Elementes ist, wie die Strukturbilder zeigen, nur in der IV. und VI. Gruppe zu erwarten, weil in diesen gleiche Valenzmassen gleichartig gebunden sind. In den übrigen Gruppen sind für die Elemente der ersten kleinen Periode nach den Strukturbildern Unterschiede in den Valenzen vorauszusehen.

Verschiedenheit der Valenzen kann hervorgerufen werden durch:

1. Verschiedene Bindung gleicher Valenzmassen. Dieser Fall liegt, wie eben erwähnt, bei den Alkalimetallen und Halogenen vor und wurde für den Stickstoff in der eingangs zitierten Abhandlung erörtert.

2. Gleiche Bindung verschiedener Valenzmassen. Diese tritt in der II. Gruppe auf, und zwar nur bei dem Elemente Be; sie mag das abweichende Verhalten dieses Elementes, insbesondere seine Ähnlichkeit mit Al, erklären.

3. Verschiedene Bindung verschiedener Valenzmassen ist in der VII. Gruppe vorhanden und tritt in den Eigenschaften der Halogene deutlich hervor.

Der chemische Charakter der Valenzen wird also nach den angeführten Beispielen viel weniger durch die Verschiedenheit der Valenzmassen bewirkt, als durch die verschiedenartigen Bindungsverhältnisse der Valenzmassen mit der diesen benachbarten Massen; die Valenzmasse 2 z. B. vermag eine Valenz zu verursachen, welche in verschiedenen Elementen elektropositiv, amphoter oder elektronegativ erscheint (Be, C, O).

Die Verschiedenheit der Valenzen kann also nicht qualitativer, sondern bloß quantitativer Art sein.

Eine genaue Beschreibung der einzelnen Valenzen eines Elementes ist eigentlich eine unlösbare Aufgabe, da von dem Charakter der Valenzen eines Elementes an sich nicht gesprochen werden kann; dieser zeigt sich erst in den Verbindungen des Elementes, und in jeder Verbindung wird jede Valenz des betreffenden Elementes etwas abweichende Eigenschaften zeigen können.

Metalle und Metalloide.

Daß die Art der Betätigung einer Valenz in erster Linie von der Bindungsweise der ihr zugehörigen Valenzmasse im Strukturbilde abhängt, zeigt sich deutlich, wenn wir untersuchen, ob in den Strukturbildern Unterscheidungsmerkmale zwischen den Metallen und den Metalloiden zu finden sind. Da fällt sofort auf, daß bei Elementen mit metallischem Charakter die Valenzmasse, welche die Metallvalenz trägt, brückenartig gebunden ist an Massen, welche untereinander verbunden sind und selbst keine Valenz nach außen betätigen. Trifft dies nicht zu, so hat die Valenz metalloiden Charakter.

Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Elemente der III. Gruppe. Bei ihnen sind an ihrer nach der Zeichnung linken Hälfte metalloide Eigenschaften zu erwarten, während ihre rechte Hälfte metallische Eigenschaften verursachen müßte. In der Tat entspricht das dem Bor homologe Aluminium vollkommen dieser Erwartung, da sein Hydroxyd sowohl in Alkalien als auch in Säuren löslich ist.

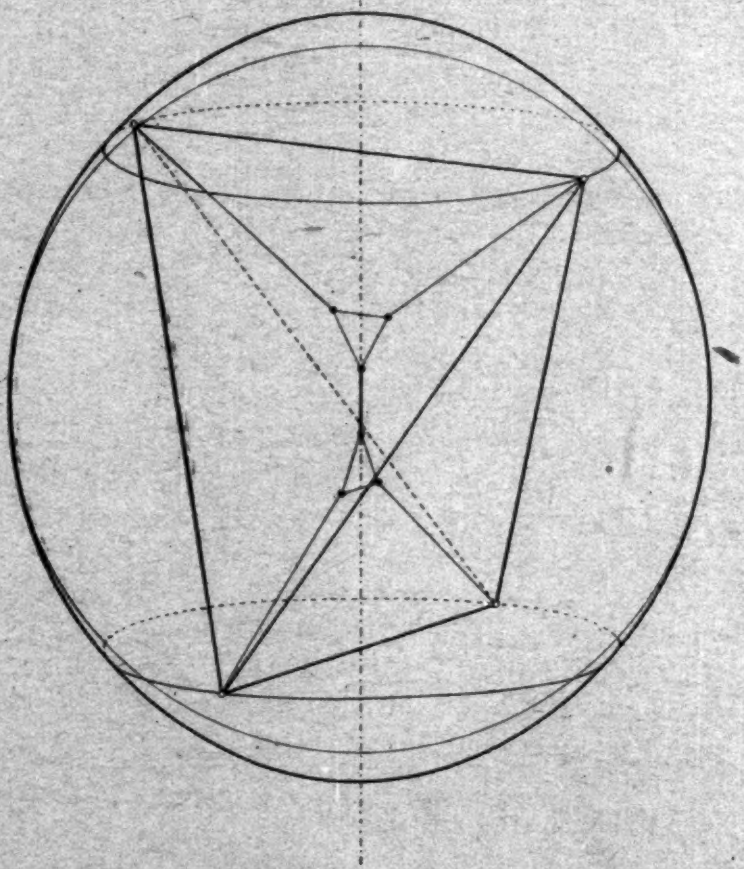
Das Kohlenstoffatom.

Das Strukturbild des Kohlenstoffatoms wird leicht bei den organischen Chemikern Anstoß erregen können, weil es Isomeriefälle voraussehen läßt, welche bisher nicht aufgefunden worden sind:

Dieses Bedenken wird sofort hinfällig, wenn man das Rutherfordsche Atommodell[1]) berücksichtigt und dieses für chemische Zwecke dahin abändert, daß man sich die Durchstoßpunkte der Valenzrichtungen mit der Atomoberfläche als ideale Ruhelagen der Valenzelektronen denkt. Nach demselben bestehen die Atome aus einem winzig kleinen Kerne, in welchem die ganze Masse des Atoms konzentriert ist, und aus Elektronen, welche denselben umgeben, so zwar, daß der Radius

[1]) Phil. Mag. 21, 669 (1911).

des Atomkernes mindestens 10000 mal kleiner ist als der Radius des Atoms. Da meine Strukturbilder die Verteilung der Masse eines Atoms darstellen, würden sie, falls man sich der Rutherfordschen Vorstellung anschließt, als die Strukturbilder der Atomkerne zu betrachten sein. Ein Kohlenstoffatom würde man sich demnach in folgender Weise vorzustellen haben, wobei natürlich ein Einhalten des Größenverhältnisses zwischen Atom und Kern vollkommen unmöglich wäre.



Kohlenstoffatom.

Um den winzig kleinen Atomkern herum hätten wir uns in weiter Entfernung eine Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms zu denken, welche mit der Sphäre der äußersten Elektronen, der Valenzelektronen, gleich ist oder dieser nahe

steht. Die vier Valenzmassen, welche die Valenzen des Kohlenstoffatoms tragen, erscheinen im Strukturbilde, was das Wesentlichste ist, vollkommen gleich gebunden; sie werden sich daher völlig gleichartig verhalten und die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms kann daher durch ein Rotationsellipsoid dargestellt werden, dessen Achsen in ihrer Länge bloß um den Abstand der beiden zentralen Valenzmassen des Kohlenstoffatoms voneinander verschieden sind, so daß das Rotationsellipsoid nahezu gleich ist der Kugel, welche in der Skizze als dünn gezogener Kreis eingezeichnet ist. Das durch die Schnittpunkte der Valenzrichtungen mit dem Rotationsellipsoide oder mit anderen Worten, das durch die Orte der Valenzelektronen bestimmte, dem Rotationsellipsoide eingeschriebene Tetraeder wird daher außerordentlich nahe kommen dem gleichseitigen Tetraeder, welches sich in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen so überaus wertvoll erwiesen hat.

Kernladungszahl und Elektronenverteilung.

Verschiedene physikalische Eigenschaften der Atome haben eine gute Erklärung gefunden in der Annahme, daß der Atomkern positiv elektrisch geladen ist, und daß die Zahl seiner positiven Ladungseinheiten, die Kernladungszahl[1]), ungefähr gleich ist der Hälfte des Atomgewichtes. Ein diesbezüglicher Vergleich der Strukturbilder ergibt, daß die Zahl der zu ihrem Aufbau erforderlichen Valenzmassen mit der Kernladungszahl vollkommen übereinstimmt.

Bei Ausgestaltung des Rutherfordschen Atommodelles wurden die äußeren Elektronen, deren Anzahl der Kernladungszahl gleich sein muß, um ein neutrales Atom zu ergeben, in Ringen um den Kern angeordnet. Unter der Voraussetzung, daß jeder Valenzmasse ein Elektron entspricht, daß Elektronen, welche gleichartig gebundenen Valenzmassen zugehören, sich auf demselben Ringe befinden, und daß die Ringe in der gleichen Reihenfolge angeordnet sind, wie die Gruppen gleichwertiger Valenzmassen um die Mitte der Strukturbilder, bei den typischen Elementen um die Mitte des denselben zugrunde

[1]) van der Broek, Physik. Zeitschr. 14, 32 (1913).

liegenden Heliumatoms, gelangt man zur gleichen Elektronenordnung, wie sie von physikalischer Seite[1]) angegeben wurde.

Nach den vorstehend ausgeführten Anwendungsmöglichkeiten der Strukturbilder, welchen noch zahlreiche andere angeschlossen werden können, dürfte auch der zweiten der eingangs angeführten Hypothesen, auf welchen die Strukturbilder basieren, Verwendbarkeit zugesprochen werden können.

In der vorliegenden Mitteilung konnten für den Bau der Atome der typischen Elemente Strukturbilder entwickelt werden, in denen die Atome aus Teilchen von einer nur wenig veränderlichen, relativen Masse 2 bzw. 3, aus Valenzmassen 2 und Valenzmassen 3, zusammengesetzt erscheinen.

Nach diesen Strukturbildern können die Atome der Elemente der ersten kleinen Periode aus dem Heliumatome durch Anlagerung von Valenzmassen in regelmäßig wachsender Anzahl von 1 bis 7 hervorgegangen gedacht werden.

Diese Strukturbilder, welche durch die Krystallgitter entsprechender Stoffe ihre experimentelle Bestätigung finden, vermögen die wesentlichsten chemischen Eigenschaften der Grundstoffe auszudrücken und ermöglichen bereits die Behandlung allgemeinerer Fragen, wie jene über die Verschiedenheit von Valenzen und über die Ursache des metallischen und metalloiden Verhaltens der Elemente; sie stehen auch mit den physikalischen Ergebnissen über den Atombau nicht in Widerspruch.

---

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 497 (1913); St. Meyer, Ber. der Wiener Akademie, Math.-naturw. Kl. IIa, **124**, 255 (1915); W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 255 (1916).

Die chemische Struktur der Atome. II.

Die Valenzmassen und ihre Bindungsarten;

von

Franz Wenzel.

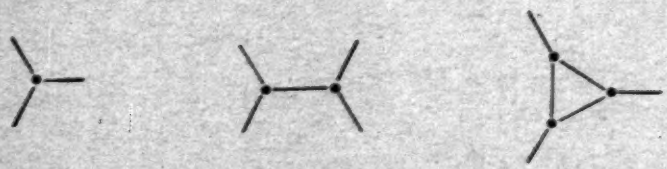
(Eingegangen am 22. Juni 1918.)

Die Strukturbilder für die Atome der typischen Elemente wurden aufgebaut unter der Voraussetzung, daß jede Valenz, welche ein Atom nach außen betätigt, und ebenso jede der beiden Valenzen, welche die Hälften des ihnen zugrunde liegenden Heliumatoms vereinigen, an eine bestimmte Masse, an eine Valenzmasse, gebunden ist. Auf Grund dieser Hypothese konnten die Strukturbilder der Atome mit Hilfe einer Valenzmasse 2 und einer Valenzmasse 3 entwickelt werden. Da für den Zerfall der Atome bei radioaktiver Umwandlung dieselben Gesetze gelten, nach denen der Zerfall von Molekülen vor sich geht, werden auch die Kräfte, welche den Zusammenhalt der Valenzmassen in Atomkerne bewirken, wahrscheinlich nicht prinzipiell verschieden sein von jenen Kräften, welche als Valenzen zutage treten; es können daher auch sie als Valenzkräfte aufgefaßt werden, und es soll nun untersucht werden, wie viele Valenzen jeder der beiden Valenzmassen in diesem Sinne maximal zugesprochen werden müssen.

Die Valenzmasse 3 ist in allen Bildern, in denen sie vorkommt, mit 3 Valenzen am Atombau beteiligt. Die Valenzmasse 2 dagegen erscheint in den verschiedenen Strukturbildern in mehreren Wertigkeitsstufen, und zwar mit den Wertigkeiten 1 bis 4, weil in den Strukturbildern die Bindung zwischen zwei Valenzmassen stets durch einen einfachen Strich angedeutet wurde. Die Maximalwertigkeit der Valenzmasse 2 ergibt sich aus den Bildern für B, O, F und aus dem β-Kerne des Stickstoffatoms zu vier.

Die Valenzmassen 2 und 3 setzen eine Valenzmasse 1 voraus, aus der sie wohl selbst aufgebaut sein werden. Auf

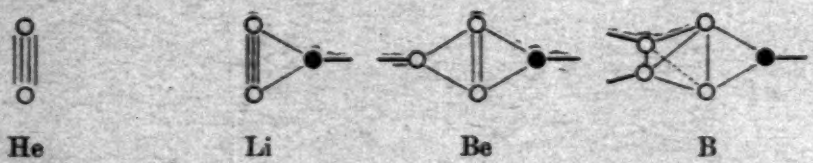
die Wertigkeit dieser können wir einen Schluß ziehen aus dem Umstande, daß die Valenzmasse 3 ausnahmslos dreiwertig vorkommt. Die Valenzmasse 1 muß gleichfalls dreiwertig sein, weil nur in diesem Falle durch Zusammentritt von Dreien wieder ein dreiwertiges Gebilde entsteht. Bauen wir nun aus zwei Valenzmassen 1 durch einfache Bindung derselben die Valenzmasse 2 auf, so erscheint diese vierwertig, was sich auch aus dem Bau der Strukturbilder als Maximalwertigkeit ergeben hat:



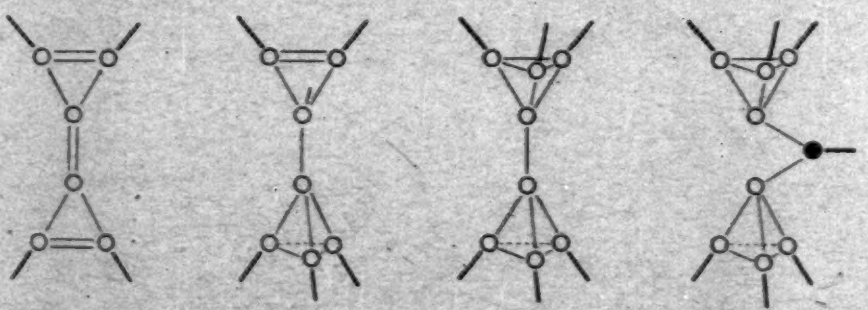
Valenzmasse 1 Valenzmasse 2 Valenzmasse 3

Es zeigt sich also zwischen den Valenzmassen, auf deren Existenz aus dem chemischen Verhalten der Elemente und aus deren abgerundetem Atomgewichte geschlossen wurde, ein einfacher klarer Zusammenhang.

Wenn wir nun in den Strukturbildern für die typischen Elemente die Vierwertigkeit der Valenzmasse 2 zum Ausdruck bringen wollen, so werden mehrfache Bindungen verwendet werden müssen und zwar:



He Li Be B



C N O F

○ = Valenzmasse 2. • = Valenzmasse 3.

Damit gehen die Strukturbilder in regelrechte Strukturformeln über; sie zeigen jetzt aber auch die Schwächen der chemischen Formeln. In zwei Fällen müssen wir das Vorhandensein einer latenten Valenz annehmen, bei Be und bei N; sie ist in den Strukturformeln durch einen kurzen Strich gekennzeichnet. Bei Be befindet sich diese an jener Valenzmasse 2, welche brückenartig gebunden ist, in welchem Falle zwei Valenzen an ihr freibleiben müßten. Da nach der Hypothese einer Valenzmasse nach außen nur eine Valenz zukommt, wurde nur ein vollwertiger Valenzstrich eingesetzt, und es ergibt sich die Regel:

Befindet sich die Valenzmasse 2 mit zwei Valenzen in Brückenbindung, so tritt sie dreiwertig auf; ihre vierte Valenz bleibt latent.

Beim N verbleibt an einer der beiden zentralen Valenzmassen eine latente Valenz, welche jedoch, wie aus den späteren Ausführungen hervorgeht, von erheblicher Wichtigkeit ist.

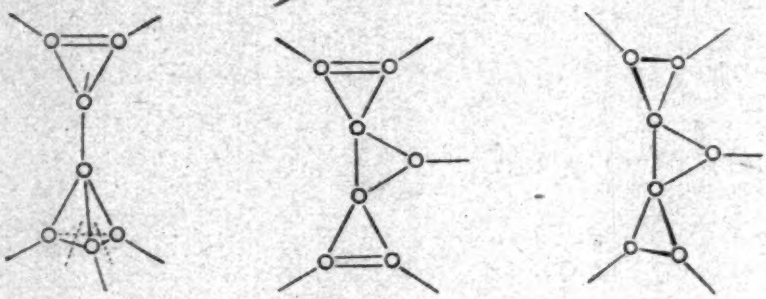
Im folgenden soll an einer kleinen Auswahl von Beispielen gezeigt werden, in welcher Art vorstehende Strukturformeln Anwendung finden können.

Das Ammonium.

Die latente Valenz des Stickstoffatoms kann dazu benützt werden, um die Eigenschaften der Verbindung Ammonium verständlich zu machen, welche so drastisch in der Bildung eines Amalgams hervortreten. Wenn wir annehmen, daß durch die Anlagerung von vier Wasserstoffatomen an das Stickstoffatom die latente Valenz desselben verstärkt und die Valenzmasse einer Valenz des N_β-Kernes in ihrem Zusammenhange mit den benachbarten Valenzmassen so weit gelockert wird, daß sie sich von diesen abtrennen und an die latente Valenz binden kann, wird eine Umlagerung erfolgen (vgl. die drei Strukturbilder auf der folgenden Seite).

Die Valenzmasse der fünften Valenz tritt in Brückenbindung zu den beiden Zentralkernen und verleiht so dem Ammonium die Eigenschaften eines einwertigen Metallatomes. Das Stickstoffatom kann also unter Verschiebung einer Valenzmasse aus der metalloiden Form I in eine metallische Form II übergehen. Von der metalloiden Form wird sich die Salpeter-

säure mit ihren Derivaten ableiten, von der metallischen das Ammonium und seine Salze.



I II III

metalloid metallisch

Ebene Strukturformel Räumliches Strukturbild

Die Strukturformel des metallischen Stickstoffatomes zeigt, daß die vier Metalloidvalenzen in ihrem Charakter vollkommen gleich sein werden, weil ihre Valenzmassen gleich und zwar genau so gebunden sind, wie die entsprechenden beim Kohlenstoff. Da die fünfte Valenz ganz anderen Charakter hat, ihr Valenzelektron sich auf einem anderen „Ringe" befindet und daher auf die anderen Valenzelektronen nicht wesentlich störend einwirken dürfte, werden wir als wahrscheinliche räumliche Anordnung der übrigen vier Valenzen eine tetraedrische III annehmen müssen, während die fünfte Valenz senkrecht durch eine Kante des Tetraeders verläuft. Daß dieses Strukturbild des fünfwertigen metallischen Stickstoffatomes die relative Lage der Stickstoffvalenzen in den Ammoniumverbindungen richtig wiedergibt, findet seine Bestätigung in der röntgenographischen Krystallanalyse von Ammoniumjodid und von Tetramethylammoniumjodid durch L. Vegard.[1]) Das Referat, welches mir gegenwärtig allein zugänglich ist, sagt:

„Die Atome bei NH_4J sind in flächenzentrierten kubischen Gittern angeordnet. Die genaue Lage der H-Atome läßt sich infolge ihres schwachen Reflexionsvermögens nur ungenau bestimmen. Wahrscheinlich sind die vier H-Atome eines Moleküls in den Ecken eines Tetraeders mit dem N-Atome als Zentrum enthalten und zwar derart, daß die Verbindungslinien des

[1]) Chem. Centr. 1917, II, S. 796 nach Phil. Mag. 33, 395 (1917).

N-Atomes mit jedem der vier H-Atome einer der Diagonalen des kubischen Gitters parallel sind." Und weiter vom $N(CH_3)_4J$, welches tetragonal krystallisiert: „Die N- und J-Atome sind so angeordnet, daß jedes elementare N-Gitter ein J-Atom in seinem Zentrum hat und umgekehrt. Die vier C-Atome liegen in den Ecken eines deformierten Tetraeders."

Der krystallographische Befund beweist, daß die Strukturformel des metallischen Stickstoffatomes der räumlichen Lagerung der Atome in seinen Verbindungen entspricht.

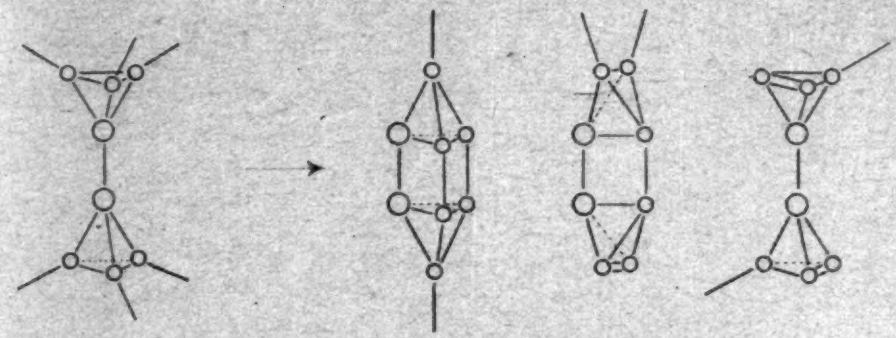
Für das Zustandekommen der optischen Aktivität aber ist beim Stickstoff das ganze Atom maßgebend, und die Übertragung der tetraedrischen Anordnung auf die eine Hälfte des Atomes war unzulässig. Es müssen daher in der Ausgangsarbeit jene Schlüsse, welche auf dieser Annahme allein aufgebaut sind, in Wegfall kommen.

Wechsel der Wertigkeit.

Der paare Wechsel der Wertigkeit bildet den Ausgangspunkt meiner Entwicklungen und ist daher für den Stickstoff bereits ausführlicher behandelt worden. Die Verringerung der Wertigkeit um zwei Einheiten wird nach der dort eingeführten Hypothese dadurch herbeigeführt, daß je zwei Valenzen eines Atoms durch gegenseitige Bindung innerhalb des Atoms ihre Wirksamkeit nach außen verlieren. Welche der Valenzen eines Atoms in gegenseitige Bindung treten können, dies wird von der relativen Stellung ihrer Valenzmassen zueinander bedingt sein. Wenn tatsächlich die gegenseitige Entfernung der in Betracht kommenden Valenzmassen beim Wertigkeitswechsel eine Rolle spielt, dann würde dieser selbst bei homologen Elementen nicht unbedingt in ganz analoger Weise eintreten müssen. Der Übergang der typisch-sechswertigen Elemente in die zweiwertige Form z. B. würde in dreierlei Weise vor sich gehen können, wobei die beiden größeren Kreise die beiden Hälften eines Edelgasatoms bedeuten (vgl. die Strukturbilder auf der folgenden Seite).

Beim O-Atom würde in erster Linie die Form I zu erwarten sein; beim S-Atom, welchem an Stelle des Heliumatoms ein Neonatom zugrunde liegt, auch die Form II und die Form III, weil durch Vermittlung des Neonkomplexes zwei

an demselben befindliche Valenzmassen sich gerade in begünstigter Stellung zueinander befinden können. Durch die schönen Arbeiten von O. Hinsberg[1]) sind solche Isomerien am Schwefelatom sichergestellt und in einer Weise erklärt worden, welche sich mit meinen Entwicklungen nahezu deckt.

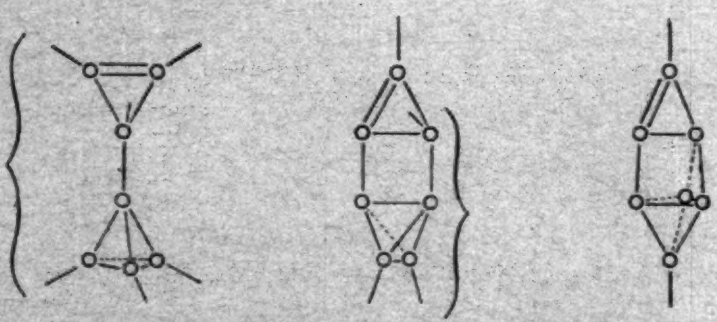


I II III

6-wertige Form 2-wertige Formen

Der einen Reihe von Isomeren liegt die Form II zugrunde, für die andere wären die Formen I und III möglich; O. Hinsbergs Versuche machen die letztere wahrscheinlich.

Der unpaare Wechsel der Wertigkeit ist die seltenere Erscheinung. In der Reihe der Elemente tritt er, wenn wir vom Triphenylmethyl zunächst absehen, zuerst beim Stickstoff auf, wo ihn die Verbindungen NO und NO_2 fordern. Bei diesem Elemente können wir die Ursache für denselben ebenfalls in der latenten Valenz am N_a-Kerne suchen. Bei der Entstehung von NO z. B. kommt der folgende Vorgang am N-Atome in Betracht:



5-wertig 3-wertig 2-wertig

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 306 (1916).

Wenn die latente Valenz bei geeigneten Substitutionsverhältnissen genügend kräftig wird, um eine Valenz des N_β-Kernes zu binden, wird diese der Beobachtung entzogen und die Wertigkeit wechselt um eine Einheit. Für den unpaaren Wechsel der Wertigkeit werden wir daher in erster Linie die Mitwirkung einer latenten Valenz heranziehen können; doch muß diese natürlich in der Strukturformel des Atoms begründet sein.

Bei dem Elemente Chlor wird daher der Wertigkeitswechsel, welcher das Zustandekommen der Verbindung ClO_2 ermöglicht, in solcher Weise nicht erklärt werden können. Da jedoch bei diesem Elemente die gleiche Valenz, welche im Chlorwasserstoff elektro-negativ auftritt, in der Perchlorsäure offenbar elektro-positiv geworden ist, wird die Änderung ihres elektrochemischen Charakters durch einen Nullpunkt gehen müssen, was durch entsprechende Substitution in den anderen Valenzen erreicht werden kann. In diesem Falle wird dann eben eine Valenz verschwinden.

Die Formen des Stickstoffatomes.

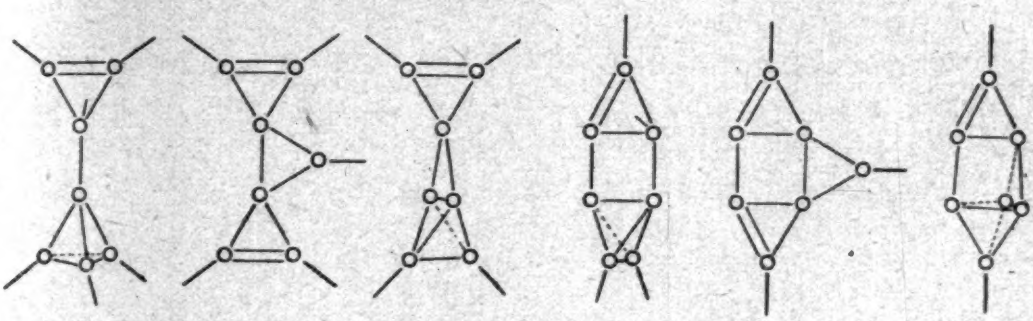
In der Abhandlung „Die Valenzen des Stickstoffs“ [1]) habe ich mit dem zweikernigen Stickstoffatom die metalloide Form des Stickstoffs allen besprochenen Erscheinungen zugrunde gelegt. Die Erschließung der metallischen Form gewährt nun einen tieferen Einblick in die Natur der Stickstoffverbindungen und führt naturgemäß zu einer vollkommeneren Auffassung von den früher besprochenen Erscheinungen, ohne daß jedoch das Endergebnis ihrer Beurteilung dadurch eine wesentliche Änderung erfahren würde.

An die beiden fünfwertigen Formen schließen sich weiter noch jene an, welche durch Wertigkeitswechsel aus ihnen hervorgehen können, und deren Konfiguration nebst einem Verbindungsbeispiel nachstehend dargestellt ist.

Diese Strukturbilder für die verschiedenen Formen des Stickstoffatoms stellen einen formelartigen, chemischen Ausdruck dafür dar, daß die Massenteilchen, welche ein Stickstoff-

[1]) Monatsh. für Chemie 38, 267 (1917).

atom zusammensetzen, eine Reihe verschiedener Gleichgewichtslagen einzunehmen vermögen und dadurch den Atomen verschiedene Eigenschaften verleihen.



5-wertig		4-wertig[1])	3-wertig		2-wertig
metalloid	metallisch		metalloid	metallisch	
HNO_3	NH_4Cl	NO_2	HNO_2, NH_3	R–N=N–R	NO

Auch die Atomkerne sind daher bewegliche Dinge, ebenso wie die Elektronenringe, doch scheinen die Gesetze, nach welchen die Bewegungen im Kern erfolgen, wesentlich einfachere zu sein. Die Verschiebungen im Kerne werden aber auch Veränderungen in der Anordnung der Elektronen zur Folge haben müssen.

Die Abweichungen der Atomgewichte.

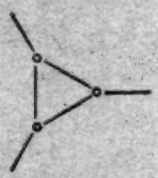
Dieselben stehen in einer Beziehung zur Atomstruktur. Der Vergleich der obigen Strukturformeln für die Elemente der ersten Periode mit den Atomgewichten derselben führt zu dem Ergebnisse, daß bei jenen Elementen, in deren Formel alle Valenzmassen einfach miteinander verknüpft sind, d. i. bei den Elementen B, O, F das Atomgewicht eine ganze Zahl ist. Wenn dagegen die valenzchemische Darstellung der Atomstruktur zu zwei- oder dreifacher Bindung zwischen zwei Valenzmassen führt, dann zeigt sich auch eine Abweichung des Atomgewichtes von der ganzen Zahl.

---

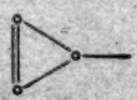
[1]) Die Strukturformel des vierwertigen N-Atomes würde einer formalen Valenzlehre vollkommen entsprechen; sie vermag jedoch nicht alle Eigenschaften des NO_2 auszudrücken, wie später gezeigt werden wird, und sie ist für diesen Zweck auch nicht erforderlich.

Der Wasserstoff.

Dem Wasserstoffatom wird man jedenfalls die Valenzmasse 1 zugrunde legen müssen. Diese aber ist mit drei Valenzen ausgestattet, während der Wasserstoff einwertig ist; es werden daher zwei der Valenzen der Valenzmasse 1 im Wasserstoffatom untereinander gebunden sein müssen. Wenden wir nun auf die Valenzmasse 1 wieder die Hilfsvorstellung an, daß jeder erkannten Valenz ein Massenteilchen entspricht, so kommt man zu dem Schlusse, daß die Valenzmasse 1 und auch das Wasserstoffatom aus drei Massenteilchen zusammengesetzt gedacht werden können, welche selbst wieder dreiwertig sein müssen:



Valenzmasse 1



Wasserstoff

Es wäre also innerhalb des Wasserstoffatoms eine Doppelbindung anzunehmen, und mit dieser wäre eine strukturchemische Begründung für die Abweichung des Atomgewichtes des Wasserstoffs von der Einheit gegeben. Aber auch die metallähnlichen Eigenschaften des Wasserstoffs finden in der Formel ihren Ausdruck; das Massenteilchen, welches die Wasserstoffvalenz trägt, ist brückenartig gebunden an zwei andere Massenteilchen, die nach außen keine Valenz zeigen.

Mit der Zerlegung des Wasserstoffatoms in drei Teile ist wohl die äußerste Grenze der Teilung der Stoffe erreicht, zu welcher die Eigenschaften der Elemente mit Hilfe strukturchemischer Überlegungen unmittelbar führen können; vielleicht sind wir damit an das Ende der Teilbarkeit gelangt, zu den Archionen von J. Stark.

Unter der Voraussetzung, daß auch die im Innern der Atome wirksamen Kräfte als Valenzkräfte behandelt werden können, wurde die Maximalwertigkeit der Valenzmassen 2 und 3, aus welchen die Strukturbilder der Atome aufgebaut worden sind,

ermittelt und ebenso jene einer Valenzmasse 1, aus welcher wohl die Valenzmassen 2 und 3 selbst zusammengesetzt sein müssen. Es ergibt sich ein einfacher klarer Zusammenhang zwischen den Valenzmassen und insbesondere für die Valenzmasse 1 Dreiwertigkeit.

Durch Einführung der Maximalwertigkeiten der Valenzmassen in die Strukturbilder gehen diese in Strukturformeln über, in welchen auch mehrfache Bindungen zwischen je zwei Valenzmassen auftreten und namentlich eine latente Valenz am N-Atom erkennbar wird.

Mit Hilfe dieser kann eine metallische Form des fünfwertigen N-Atoms abgeleitet werden, welche den Ammoniumverbindungen zugrunde liegt, und deren Richtigkeit durch die Übereinstimmung seiner Valenzrichtungen mit der relativen Lage der Atome in den Krystallen von Ammoniumjodid und Tetramethylammoniumjodid bewiesen ist.

Durch dieselbe latente Valenz kann auch der unpaare Wertigkeitswechsel veranlaßt sein; doch muß gelegentlich auch eine andere Ursache in Betracht gezogen werden. Der paare Wechsel der Wertigkeit, welcher durch gegenseitige Bindung zweier Valenzen eines Atoms zustande kommt, kann bei Atomen mehrwertiger Elemente in verschiedener Weise erfolgen, so daß bei solchen Elementen verschiedenartige Atomformen gleicher Wertigkeitsstufe möglich sind.

Auch die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen zeigen einen Zusammenhang mit den Bindungsarten der Valenzmassen untereinander.

Die Maximalwertigkeit der Valenzmasse 1 endlich führt zu einer Strukturformel des H-Atoms, welche die Abweichung seines Atomgewichtes von genau 1 und die metallähnlichen Eigenschaften desselben begründet erscheinen läßt.

Die chemische Struktur der Atome. III.

Die Stereoisomerie der Ammoniumverbindungen;

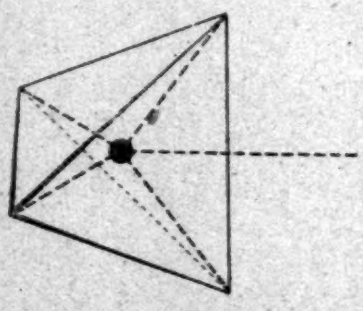
von

Franz Wenzel.

(Eingegangen am 22. Juni 1918.)

Die Ammoniumverbindungen leiten sich von dem metallischen, fünfwertigen Stickstoffatom ab. Nach seinem Strukturbilde[1]) besitzt dieses eine Metallvalenz (in der Zeichnung horizontal verlaufend) und in tetraedrischer Anordnung vier, in ihrem Charakter vollkommen gleiche, in ihrer Stellung paarweise gleiche Metalloidvalenzen.

Ein Stickstoffmodell, welches die räumliche Lage der Valenzrichtungen desselben wiedergibt, würde die folgende Gestalt haben:

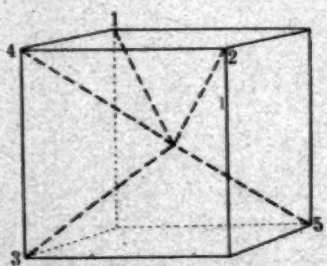


In demselben befindet sich das Stickstoffatom in dem Mittelpunkte eines Tetraeders, nach dessen Ecken die vier Metalloidvalenzen gerichtet sind, und welches natürlich nur im idealen Falle ein reguläres sein kann; die Metallvalenz geht bei gleichmäßiger Belastung der vier Metalloidvalenzen senkrecht durch eine Kante des Tetraeders und ist durch einen längeren Valenzstrich dargestellt, entsprechend dem Charakter der Metallvalenzen einen negativen Rest bei vorhandener Ionisierbarkeit weniger fest, also bildlich in größerem Abstande zu binden.

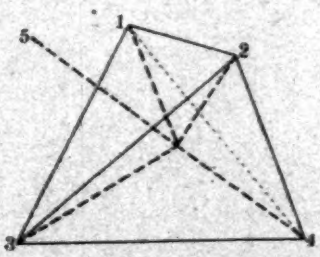
[1]) Dies. Journ. [2] **98**, 171 (1918).

Da die Zuverlässigkeit des Stickstoffmodelles durch seine Übereinstimmung mit dem Krystallgitter des Ammoniumjodids erwiesen ist, wird es zur theoretischen Ermittlung der bei den Ammoniumverbindungen zu erwartenden Isomerieverhältnisse dienen können. Es vermag dementsprechend alle bekannten Isomerien der Ammoniumverbindungen darzustellen, was bisher keinem Modelle gelungen war. Dadurch findet die Hypothese über die chemische Struktur der Atome, zu welcher eine Studie[1]) über die Isomerieerscheinungen am Stickstoffatom geführt hat, wieder nutzbare Anwendung auf das Problem, dem sie ihre Entstehung verdankt. Gleichzeitig gewinnt auch das zweikernige Stickstoffatom eine weitere Stütze.

Wenn wir nun das neue Stickstoffmodell vorerst mit den bisher aufgestellten in Vergleich ziehen, so ergibt sich, daß ihm das von van't Hoff[2]) angegebene I am nächsten steht, bei welchem angenommen wird, daß eine der beiden Valenzen 4 und 5 stets zur Bindung des negativen Restes in den Ammoniumverbindungen dient. Der Zusammenhang der beiden Stickstoffmodelle ist leicht zu erkennen, wenn man als fünfte Valenz die bei van't Hoff mit 4 bezeichnete wählt und der Verteilung der übrigen vier Valenzen statt des Würfels I ein diesem eingeschriebenes Tetraeder II zugrunde legt, wie dies in ähnlicher Darstellungsweise bereits O. Aschan[3]) durchgeführt hat.



I



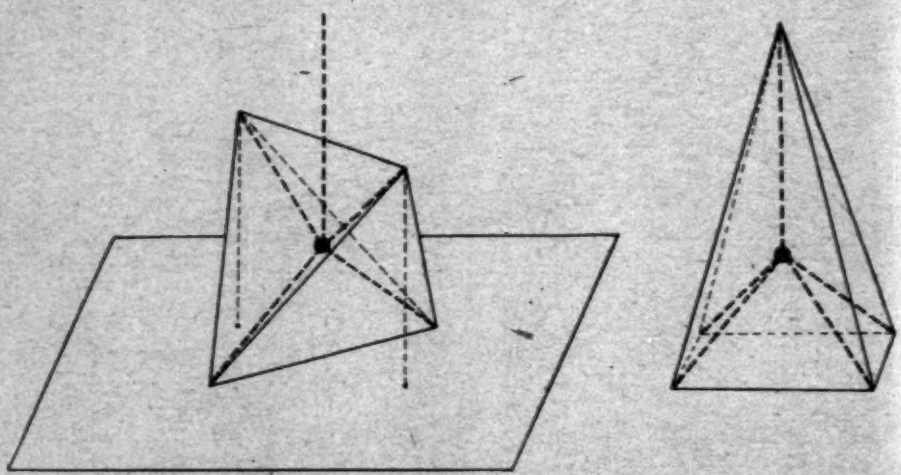
II

Der Unterschied zwischen dem neuen Stickstoffmodell und dem von van't Hoff-Aschan liegt darin, daß bei

[1]) Monatsh. f. Chemie 38, 267 (1917).
[2]) Die Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig.
[3]) Z. f. physik. Chem. 46, 301 (1903).

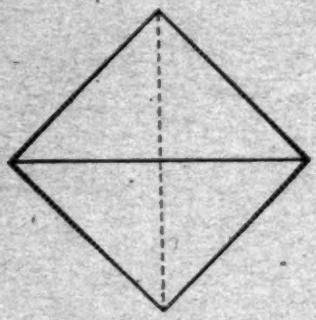
diesem die Metallvalenz nicht senkrecht zu einer Tetraederkante, sondern senkrecht zu einer Tetraederfläche verläuft, weshalb es zu anderen Isomeriemöglichkeiten führen muß.

Das neue Stickstoffmodell zeigt ferner eine interessante Beziehung zu dem Stickstoffmodell von C. A. Bischoff.[1]) Dieses entsteht aus dem ersteren dadurch, daß man das Tetraeder in eine Ebene projiziert, welche zur Richtung der Metallvalenz senkrecht steht und gleichzeitig jene Kante des Tetraeders enthält, welche von der nach rückwärts verlängerten Metallvalenz geschnitten werden würde, und daß man dann die Projektionen der Eckpunkte des Tetraeders mit dem Stickstoffatom und mit dem Ende der Metallvalenz verbindet.

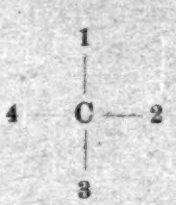


Das Verhältnis dieser beiden Modelle zueinander und ihre Anwendbarkeit wird sofort klar, wenn wir sie in Vergleich stellen zu den Darstellungsweisen der Struktur der Kohlenstoffverbindungen. Das neue Modell entspricht dann dem Kohlenstofftetraeder I, das Bischoffsche aber der ebenen Anordnung II der Kohlenstoffvalenzen. Dieses ist daher im allgemeinen nicht ausreichend, die Isomerieverhältnisse der Ammoniumverbindungen richtig zum Ausdruck zu bringen. Unter gewissen Beschränkungen jedoch oder nach entsprechender Vervollständigung kann es seine Anwendung finden und zwar in gleicher Weise, wie die ebene Anordnung der Kohlenstoffvalenzen, insofern man diese als Projektion der tetraedrischen betrachtet.

[1]) Ber. 23, 1971 (1890).

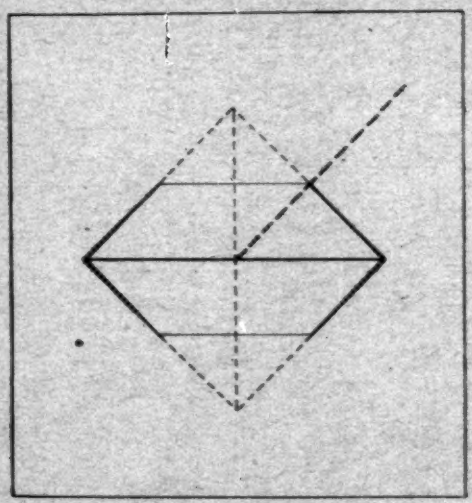


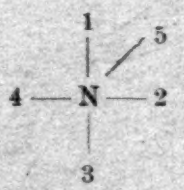
I



II

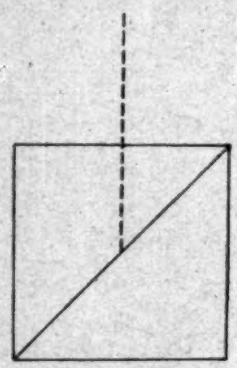
Zur Ableitung der Isomeriemöglichkeiten der Ammoniumverbindungen, welche durch das fünfwertige, metallische Stickstoffatom veranlaßt werden, und zur graphischen Darstellung derselben kann eine Projektionsformel dienen, ähnlich jener, welche zur formelmäßigen Darstellung der optischen Isomerie des Kohlenstoffs in Gebrauch steht. Um in der Schreibweise der Formeln möglichste Übereinstimmung zu erreichen, wird man zur Gewinnung derselben das Stickstoffmodell bei gleicher Orientierung des Tetraeders wie im Falle des Kohlenstoffs in jene Ebene projizieren, in welcher die Metallvalenz liegt, und die das Tetraeder parallel zu zwei gegenüberliegenden Kanten schneidet.



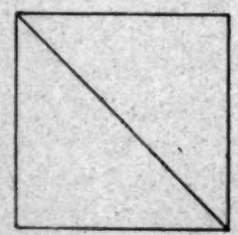


Die so entstehende Projektionsformel gestattet die Einführung eines asymmetrischen Stickstoffatomes in die Formel einer komplizierter gebauten Verbindung in der gleichen Weise, wie es beim asymmetrischen Kohlenstoff allgemein geschieht;

sie reicht jedoch allein nicht aus, um einen leichten Überblick über das Verhältnis der Isomeren zueinander zu gewinnen. Dieser Zweck kann erreicht werden durch Projektion des Moleküls einer Ammoniumverbindung auf zwei zueinander senkrechte Ebenen dadurch also, daß wir das Molekül in Aufriß und Grundriß darstellen, nachdem wir ihm dieselbe Orientierung gegeben haben, welche zur Ableitung des Bischoffschen Stickstoffmodells verwendet wurde. Wir werden wie dort die fünfte Valenz senkrecht stellen und, um auch die Beziehung zu obiger Projektionsformel beizubehalten, die vertikale Projektionsebene parallel zur fünften Valenz und parallel zu zwei gegenüberliegenden Kanten des Tetraeders wählen. Orthogonale Projektion gibt dann die folgenden Abbildungen des Modells:



Vertikalprojektion



Horizontalprojektion

Die Projektion auf die vertikale Ebene führt nach Drehung in der Projektionsebene um 45° nach rechts zu obiger Projektionsformel, welche daher im folgenden unter Beibehaltung der früher benutzten Projektionsebene als Vertikalprojektion

bezeichnet werden wird. Die horizontale Projektion entspricht der Basisfläche des Bischoffschen Modells; sie wird weiterhin in der Form benutzt werden, daß nur jene Diagonale des Quadrates eingezeichnet wird, welche die Projektion der oberen, von der fünften Valenz geschnittenen Tetraederkante darstellt. In dieser Form, Quadrat mit einer Diagonale, wird sie als Horizontalprojektion Verwendung finden.

Die Isomerien der Ammoniumverbindungen kann man sich nun durch drei Momente verursacht denken:

1. durch die relative Anordnung der Substituenten an den Valenzen 1 bis 4,

2. durch die Stellung der fünften Valenz zu den übrigen vier in der Projektionsebene,

3. durch die Lage der Projektionsebene im Tetraeder, welch letztere durch die Zweikernigkeit des Stickstoffatomes im Molekül festgelegt ist.

Die erste Ursache kommt nur im allgemeinsten Fall in Betracht, bei

Verschiedenheit aller vier Substituenten

untereinander, und führt dann auch die Möglichkeit optischer Aktivität herbei. Sie veranlaßt das Auftreten von zwei Konfigurationen des Tetraeders, welche einander spiegelbildlich gleich sind.

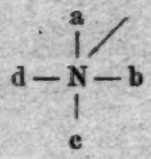
Für jede dieser beiden Formen liefert die zweite Ursache eine Gruppe von vier Isomeren, welche miteinander in einem engeren Zusammenhange stehen; die fünfte Valenz wird in jeden der vier Quadranten der Projektionsebene verlegt werden können und daher zwei Gruppen von je vier Formeln (I—IV und V—VIII) ergeben, welche als *d*-Reihe und *l*-Reihe untereinander gestellt sind.

Die Projektionsebene endlich fällt mit einer krystallographischen Hauptebene des Tetraeders zusammen; da wir auch die anderen zwei Hauptebenen desselben als mögliche Projektionsebenen werden in Betracht ziehen müssen, werden wir jeder derselben zwei weitere Reihen von vier Isomeren (IX—XII und XIII—XVI bzw. XVII—XX und XXI—XXIV) zuzuordnen haben, welche durch die folgenden Projektionsformeln dargestellt werden können, in denen die vier verschiedenen Substituenten mit a, b, c, d bezeichnet sind und die fünfte Valenz unbesetzt gelassen wurde.

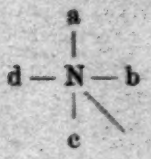
Tabelle 1.

Vertikalprojektion.

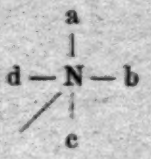
1. *d*-Reihe



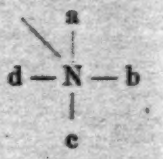
I



II



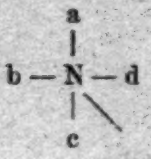
III



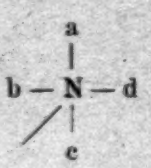
IV

2. *l*-Reihe

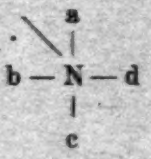
V



VI

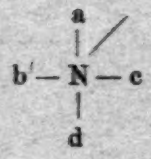


VII

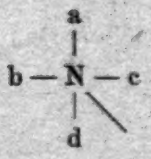


VIII

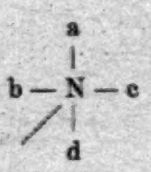
3. *d*-Reihe



IX



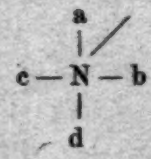
X



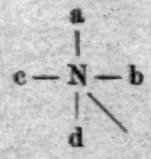
XI

XII

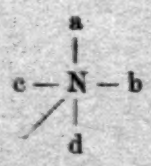
4. *l*-Reihe



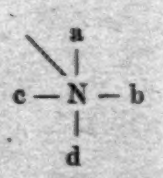
XIII



XIV

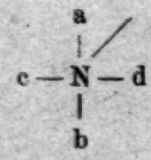


XV

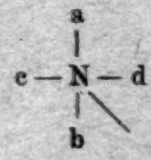


XVI

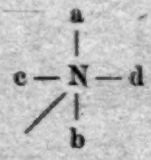
5. *d*-Reihe



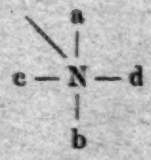
XVII



XVIII

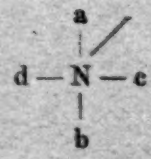


XIX

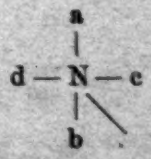


XX

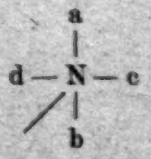
6. *l*-Reihe



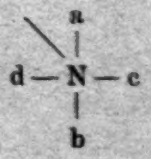
XXI



XXII



XXIII

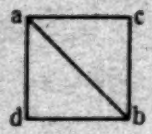


XXIV

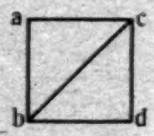
Tabelle 2.

Horizontalprojektion.

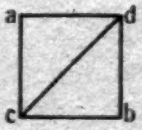
1. *d*-Reihe



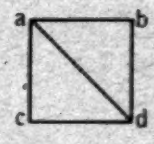
I



II

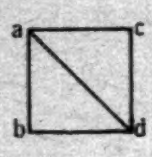


III

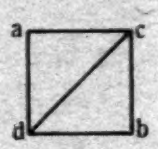


IV

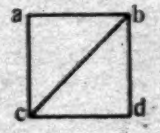
2. *l*-Reihe



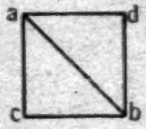
V



VI

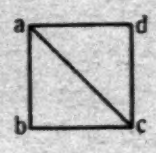


VII

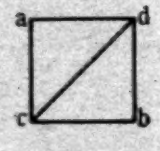


VIII

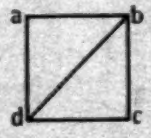
3. *d*-Reihe



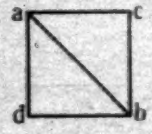
IX



X

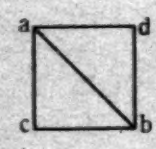


XI

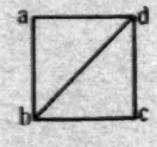


XII

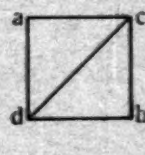
4. *l*-Reihe



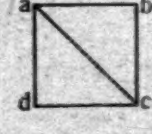
XIII



XIV

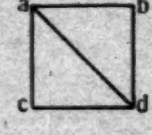


XV

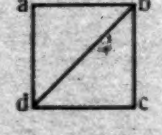


XVI

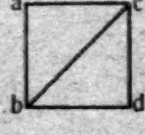
5. *d*-Reihe



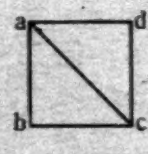
XVII



XVIII

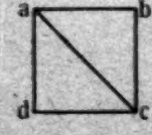


XIX

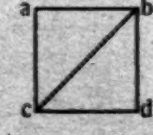


XX

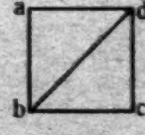
6. *l*-Reihe



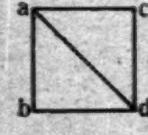
XXI



XXII



XXIII



XXIV

Es sind also im allgemeinsten Fall 24 isomere Ammoniumverbindungen gleicher Strukturformel möglich; von diesen stehen nach Tabelle 1 je zwei zueinander im Verhältnis der Spiegelbildisomerie, da nur solche Konfigurationen einander vollkommen entsprechen, welche zur selben Projektionsebene gehören. Durch Gegenüberstellung der Nummern ihrer Projektionsformeln gegen einen Vertikalstrich, welcher eine zur Projektionsebene parallele Spiegelungsebene bedeute, seien sie hier angeführt:

I	VIII,	II	VII,	III	VI,	IV	V
IX	XVI,	X	XV,	XI	XIV,	XII	XIII
XVII	XXIV,	XVIII	XXIII,	XIX	XXII,	XX	XXI

Falls man nun auf die Annahme der Zweikernigkeit des Stickstoffatoms verzichten wollte, würden je zwei Isomere identisch werden, weil in diesem Falle die mit der Lage der Projektionsebene im Tetraeder zusammenhängende Verschiedenheit wegfällt und auch Formeln vergleichbar werden, welche verschiedenen Projektionsebenen zugehören. Diese Übereinstimmung zweier Formeln läßt sich leichter erkennen, wenn man die den Projektionsformeln der Tabelle 1 entsprechenden Konfigurationen aus der Richtung der fünften Valenz projiziert, also die Horizontalprojektionen der Tabelle 2 benutzt.

Der Vergleich in dieser Tabelle ergibt, daß die folgenden sechs Paare von optischen Antipoden verbleiben würden:

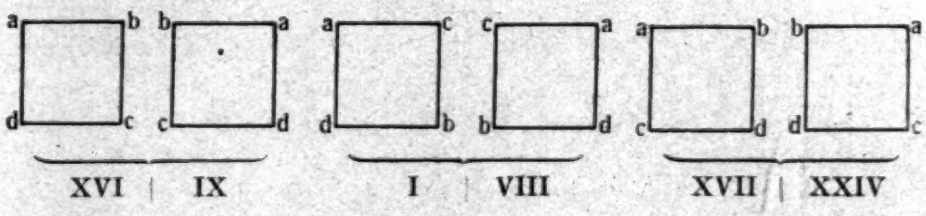
I = XII	VIII = XIII,	II = XIX	VII = XXII
III = X	VI = XV,	IV = XVII	V = XXIV
IX = XX	XVI = XXI,	XI = XVIII	XIV = XXIII

Zu dem gleichen Resultate kann man unter derselben Voraussetzung auch auf einfacherem Wege gelangen durch folgenden Gedankengang: Es sind zwei entgegengesetzt asymmetrische Tetraeder möglich; jedes derselben hat sechs Kanten, die verschieden besetzt sind, und durch jede dieser Kanten kann die fünfte Valenz hindurch gelegt werden. Dies ergibt daher 12 Isomere, von denen je zwei entgegengesetzt asymmetrisch sind.

Bei Verzicht auf die Annahme der Zweikernigkeit des Stickstoffatoms gelangen wir also auf beiden Wegen zu sechs

Paaren von entgegengesetzt optisch aktiven Isomeren. Eine Verringerung dieser Zahl ist nur möglich auf Grund der Erwägung, daß die sechs Isomeren, welche aus demselben asymmetrischen Tetraeder hervorgegangen gedacht sind, sämtlich verschiedene Stabilität haben müssen, da jede Kante ein anderes Paar von Substituenten verbindet. Als stabilste Konfiguration kann daher nur eine auftreten. Dies würde zu einem einzigen Paare von optisch entgegengesetzten Isomeren führen, was mit der Erfahrung in Widerspruch steht.

Behalten wir dagegen die Zweikernigkeit bei und nehmen, was durchaus wahrscheinlich ist, an, daß in jeder Reihe von vier Isomeren nur eine, in jeder *d*-Reihe etwa die erste, und dann folgerichtig in jeder *l*-Reihe die letzte Konfiguration genügende Stabilität besitzt, um leicht zur Beobachtung gelangen zu können, so bleiben drei Paare von Antipoden und zwar dieselben, welche nach O. Aschan[1]) auch das Bischoffsche Stickstoffmodell erwarten läßt:



Durch die Isomerieverhältnisse, welche es anzeigt, setzt somit bereits das Stickstoffmodell von C. A. Bischoff die Zweikernigkeit des Stickstoffatoms voraus, welche sich auch durch die genetischen Beziehungen der Isomeren nachweisen lassen dürfte, wofür das in der ersten Mitteilung angeführte Beispiel des Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyds Hinweise zu geben scheint.

Nach Aufstellung der Isomeriemöglichkeiten der Ammoniumverbindungen für den allgemeinen Fall lassen sich nun leicht jene ableiten, welche eintreten können, wenn zwei oder mehrere Substituenten einander gleich sind. Im allgemeinen Fall verteilen sich die vier Substituenten a, b, c, d zu den drei Projektionsebenen für die Vertikalprojektion in folgender Weise:

[1]) Z. f. physik. Chem. **46**, 300 (1903).

$$\frac{a\ b}{c\ d}, \qquad \frac{a\ c}{b\ d}, \qquad \frac{a\ d}{b\ c}$$

Diesen Anordnungen entsprechen die Formelreihen:

5 und 6 1 und 2 3 und 4.

Setzen wir nun d = a, so gehen obige Anordnungen über in:

$$\frac{a\ b}{c\ a} = \frac{a\ c}{b\ a}, \qquad \frac{a\ a}{b\ c}.$$

Die Projektionsebene der Reihen 5 und 6 wird reziprok gleichwertig jener für die Reihen 1 und 2, und außerdem werden auch die beiden Reihen 3 und 4 identisch, so daß nur die Konfigurationen der Reihen 1, 2, 3 zu berücksichtigen sein werden.

Setzen wir auch noch c = b, so bleibt als Verteilungsmöglichkeit der Substituenten zu den Projektionsebenen

$$\frac{a\ b}{b\ a}, \qquad \frac{a\ a}{b\ b}.$$

Damit werden auch die beiden Reihen 1 und 2 gleich, und wir haben nur mehr die Reihen 1 und 3 zu betrachten.

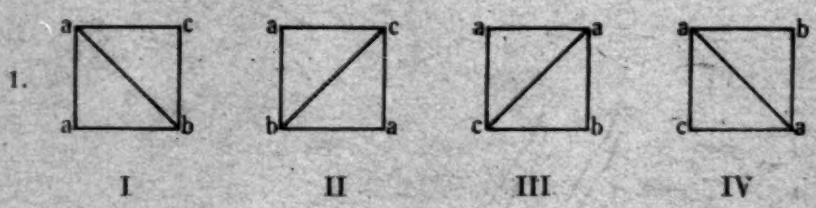
Wird schließlich ein b durch a ersetzt,

$$\frac{a\ a}{b\ a} = \frac{a\ a}{b\ a},$$

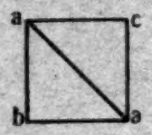
so wird die Anordnung gegenüber beiden Projektionsebenen gleich, und es bleiben nur mehr die Formeln der Reihe 1 übrig. Bei

Gleichheit von zwei Substituenten

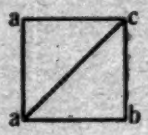
können also die Formeln der Reihe 4, 5 und 6 von vornherein ausgeschieden werden, und die übrigen gehen bei Darstellung in Horizontalprojektion nach Tabelle 2 durch Ersatz von d durch a über in:



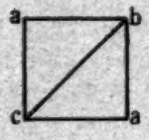
2.



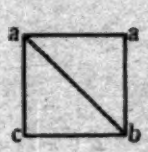
V



VI

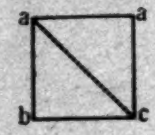


VII

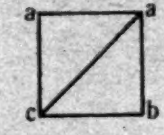


VIII

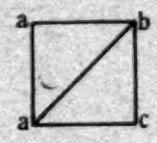
3.



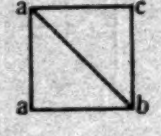
IX



X



XI



XII

Von diesen Formeln sind zwei Paare gleich und vier Paare spiegelbildlich gleich und zwar:

II = VII, IV = V, I | VIII, III | VI, IX | X, XI | XII.

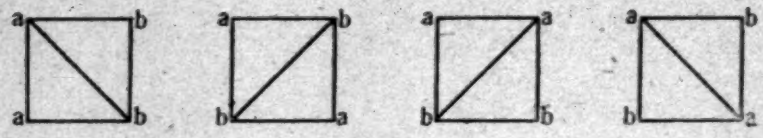
Für solche spiegelbildlich gleiche Isomere fehlt gegenwärtig noch ein anerkanntes Unterscheidungsmerkmal; in ihrem chemischen Verhalten werden sie vollkommen gleich sein, und auch optische Aktivität ist nicht zu erwarten, da die Anordnung der Substituenten an den tetraedrisch gerichteten Valenzen nicht mehr asymmetrisch ist und mehrfach ausgeführte Versuche, eine solche aufzufinden, bisher stets erfolglos geblieben sind. Zur Kennzeichnung dieser Isomerie dürften in erster Linie die krystallographischen Eigenschaften der Isomeren berufen sein. Die Asymmetrie, welche hier das Auftreten spiegelbildlich gleicher Molekülformen veranlaßt, beruht auf der relativen Lage des negativen Restes zu den übrigen Substituenten. Sie dürfte wohl in Zusammenhang stehen mit der wiederholten Feststellung enantiomorpher Krystallformen bei derartigen Ammoniumsalzen und dürfte auch das Auftreten derselben begründen.

Wenn wir also die Stabilitätsverhältnisse und Bildungsmöglichkeiten unberücksichtigt lassen, können wir voraussehen, daß Ammoniumverbindungen mit zwei gleichen Substituenten in sechs chemisch verschiedenen Formen auftreten können, von denen vier ein Gemenge von je zwei sterischen Antipoden ohne optische Aktivität darstellen werden.

Paarweise Gleichheit von je zwei Substituenten

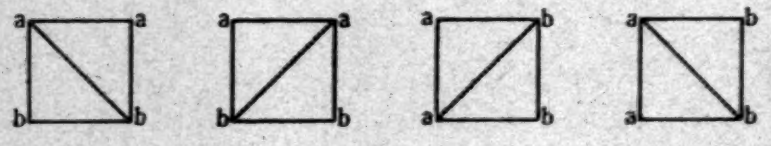
führt zu acht Formeln, welche den Reihen 1 und 3 in der Tabelle 2 (S. 185) entsprechen und durch Ersatz von d durch a und von c durch b aus ihnen hervorgegangen sind:

1.



I II III IV

3.



V VI VII VIII

Auch hier finden sich Paare von spiegelbildlich gleichen Isomeren, nämlich

V | VIII, VI | VII.

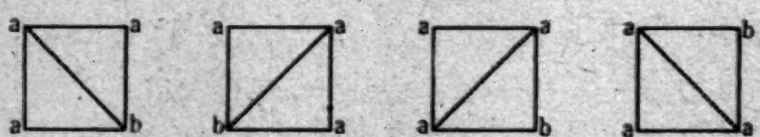
I und III zeigen eine kompliziertere Enantiomorphie, während II und IV als einzelne voneinander verschiedene Konfigurationen verbleiben.

Es sind also bei paarweiser Gleichheit der Substituenten fünf Formen einer Ammoniumverbindung denkbar, von denen drei aus je zwei entgegengesetzt gebauten Molekülarten bestehen.

Gleichheit von drei Substituenten

erfordert nur mehr die Formeln der Reihe 1 und die Einführung von a statt d und c in dieselben:

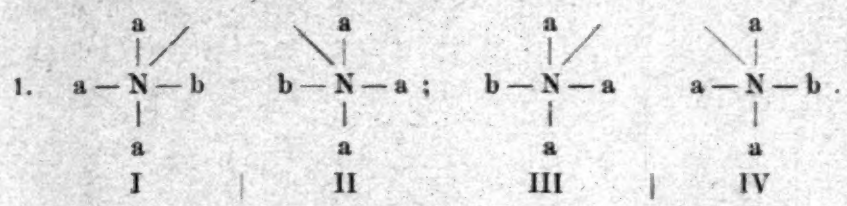
1.



I II III IV

Diese bilden zwei Paare von Spiegelbildern: I | II und III | IV, wie auch bei Darstellung in Vertikalprojektion deutlich zu er-

kennen ist, wenn die Formeln II und III in der Projektionsebene vorher um 180° gedreht worden sind:



Die Theorie läßt somit im Falle der Verschiedenheit eines Substituenten von den drei anderen zwei isomere Formen eines Ammoniumsalzes möglich erscheinen, deren jede noch ein Antipodenpaar ist. Bei Isobutyltrimethylammoniumchlorid hat Le Bel zwei Formen verschiedener Stabilität aufgefunden und die außerordentlich leichte Umwandelbarkeit der labileren Form in die stabilere festgestellt. Bei stabilem Methylammoniumchlorid aber ist Enantiomorphie beobachtet worden.

Fassen wir nun den ersten und den letzten Fall zusammen, so folgt aus denselben, daß schon die Beobachtungen von Le Bel genügen würden, auf Grund der krystallographischen Bestimmung der Richtungen der Stickstoffvalenzen in den Ammoniumverbindungen zu beweisen, daß für die Konfiguration einer optisch aktiven Ammoniumverbindung tatsächlich eine von 24 isomeren Formeln in Betracht kommt. Der letzte Fall, das Isobutyltrimethylammoniumchlorid, zeigt, daß von einem Ammonsalz zwei isomere Formen verschiedener Stabilität dargestellt werden können, welche infolge der tetraedrischen Anordnung der vier Alkyle und der Lage der fünften Valenz, wie sie krystallographisch festgestellt sind, einer Reihe von vier Formeln angehören müssen; da von diesen vier Formeln je zwei spiegelbildlich gleich sind, werden die jedem Paare entsprechenden Substanzen gleiche Bildungstendenz und gleiche Eigenschaften haben, so daß in den beiden Formen des Salzes die Vertreter von vier Formeln in paarweise gleicher Menge vorliegen werden. Im ersten Falle hat Le Bel das Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorid in zwei stabilen Formen erhalten, deren jede in zwei optische Isomere gespalten werden konnte. Da die beiden Formen, weil sie weitgehende Stabilität besitzen, und ebenso optische Antipoden verschiedenen Reihen angehören, sind die von Le Bel her-

gestellten Isomeren Glieder aus vier verschiedenen Reihen von je vier Isomeren. Sie setzen daher 16 Isomeriemöglichkeiten voraus, während ein einkerniges Stickstoffatom zu nur 12 Isomeren führen würde. Wir reichen daher mit dem einkernigen Stickstoffatom nicht aus, wir müssen als nächst einfachste Annahme das zweikernige einführen, welches dann auf Grund der Krystallstruktur 24 Isomere ergibt.

Die Theorie der Atomstruktur hat somit zu einem Stickstoffmodell geführt, welches mit dem krystallographischen Befund über die räumliche Lagerung der Atome im Ammoniumjodid und im Tetramethylammoniumjodid und auch mit den chemischen Beobachtungen in Übereinstimmung steht. Mit Hilfe dieses Modelles konnten die bei den Ammoniumverbindungen zu erwartenden Isomeriemöglichkeiten abgeleitet werden, was die folgenden Ergebnisse brachte:

Die Isomerieverhältnisse der Ammoniumverbindungen sind sehr komplizierter Art und konnten trotz jahrzehntelanger, intensiver Bearbeitung dieses Gebietes wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Wege nur zu geringem Teile aufgeklärt werden.

Von den bisher aufgestellten Stickstoffmodellen kann das von C. A. Bischoff vorgeschlagene, die sogenannte Pyramidenformel, zur graphischen Darstellung der Isomerie der Ammoniumverbindungen Verwendung finden, wenn es durch Einfügung einer Diagonale in das Basisquadrat ergänzt wird.

Zur Aufklärung dieser Isomerieerscheinungen wird die Chemie auf die Hilfe der Krystallographie in einem viel weitergehenden Maße angewiesen sein, als sie gegenwärtig in Anspruch genommen wird.

Auch die Isomerie der optisch aktiven Ammoniumverbindungen erfordert zu ihrer Begründung ein zweikerniges Stickstoffatom.

Die chemische Struktur der Atome. IV.

Das metallische Kohlenstoffatom;

von

Franz Wenzel.

(Eingegangen am 22. Juni 1918.)

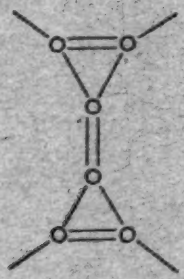
Verschiedene Beobachtungen an organischen Verbindungen haben zu der Auffassung geführt, daß eine der Valenzen des Kohlenstoffs zuweilen basische Eigenschaften annehmen kann und dann bei entsprechenden Hydroxylderivaten Salzbildung mit Säuren ermöglicht. Diese basische Valenz des Kohlenstoffatoms, welche A. v. Baeyer[1]) als Carboniumvalenz bezeichnet hat, setzt ein metallisches Kohlenstoffatom voraus, dessen Struktur aus jener des metalloiden C-Atomes leicht abgeleitet werden kann. Was die hier entwickelte Theorie der Atomstruktur über die Eigenschaften desselben voraussehen läßt, findet seine volle experimentelle Bestätigung in der bereits vorliegenden Literatur; für die Valenzrichtungen liefert eine solche das Raumgitter des Graphitkrystalles, für den chemischen Charakter der Valenzen in erster Linie das Triphenylcarbinol mit seinen Derivaten. Daß neben dem metalloiden Kohlenstoffatom auch ein metallisches zu berücksichtigen sein wird, ist dadurch einwandfrei nachgewiesen; das metallische Kohlenstoffatom aber wird für die theoretische Behandlung verschiedener Gruppen organischer Verbindungen von erheblichem Nutzen sein können.

Der metallische Charakter eines Atoms erscheint in der Strukturformel desselben bedingt durch die Brückenbindung einer Valenzmasse; es wird daher die metallische Modifikation des Kohlenstoffs eine solche enthalten müssen. Sie kann leicht

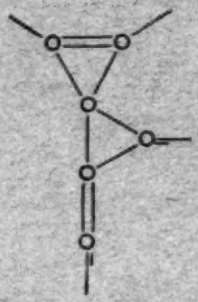
---

[1]) Ber. 38, 572 (1905).

zustande kommen unter Verschiebung der Doppelbindung aus der Mitte des metalloiden Kohlenstoffatomes,



metalloid
Diamantform

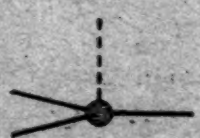


metallisch
Graphitform

wodurch es in eine Anordnung mit einer metallischen Valenz übergeht. Streng strukturchemisch würden dabei an der unteren Valenzmasse und an der brückenartig gebundenen je zwei Valenzen verbleiben; von diesen ist aber gemäß der Hypothese nur eine erkennbar, so daß nur ein Valenzstrich voll eingesetzt ist. In seiner metallischen Form hat also das Kohlenstoffatom eine Metallvalenz und drei Metalloidvalenzen.

Von den Metalloidvalenzen werden zwei vollkommen gleich sein, weil ihre Valenzmassen in der Strukturformel gleichartig gebunden erscheinen; die dritte aber wird in ihrem chemischen Verhalten von ihnen abweichen müssen.

Als wahrscheinlichste räumliche Anordnung der Valenzen ergibt sich, da die metallische Valenz in analoger Weise, wie es beim Ammoniumstickstoff der Fall ist, auf die drei metalloiden wenig störend einwirken dürfte, daß diese gleichmäßig verteilt in einer Ebene liegen werden, während die metallische Valenz senkrecht zu dieser Ebene verläuft. Dies würde durch ein Kohlenstoffmodell



versinnlicht werden können, in welchem die Metallvalenz gestrichelt gezeichnet ist.

Daß diese Schlußfolgerungen tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, kann anschließend gezeigt werden.

Der Graphit.

Der Graphit zeigt metallische Eigenschaften: Leitfähigkeit für Elektrizität und metallähnlichen Glanz; wir können daher vermuten, daß er aus metallischen Kohlenstoffatomen besteht, und es ist die Frage naheliegend, ob die Strukturformel des Kohlenstoffatoms geeignet ist, das Verhalten dieser Kohlenstoffmodifikation zu erklären. Die folgenden Zeilen geben bejahende Antwort.

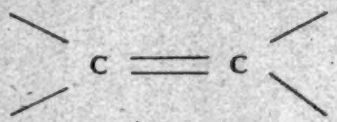
Für das metallische Kohlenstoffatom ergab die Theorie, daß es drei Metalloidvalenzen besitzt, welche in einer Ebene liegen und durch ihre Richtungen Winkel von ungefähr 120° einschließen, und außerdem eine Metallvalenz, welche senkrecht steht zu dieser Ebene. Zu dem gleichen Resultate kommen P. Debye und P. Scherrer bezüglich der Anordnung der Kohlenstoffvalenzen im Graphit in ihren bewunderungswürdigen Arbeiten[1]) über die „Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht". Sie sagen von den (111) Ebenen des Graphitkrystalles, in welchen die C-Atome an den Eckpunkten regelmäßiger Sechsecke von wabenartiger Anordnung sich befinden: „In den eben genannten Ebenen gehen von jedem C-Atom drei gleichwertige Valenzen aus, welche dasselbe mit den nächstliegenden C-Atomen koppeln. Die vierte Valenz aber ist den drei eben erwähnten völlig ungleichwertig; sie dient dazu, abwechselnd nach oben oder nach unten weisend, die C-Ebenen miteinander zu verbinden," welche wesentlich größeren Abstand haben, als zwei benachbarte C-Atome in den Netzebenen. Diese Übereinstimmung berechtigt zu dem Schlusse, daß der Graphit aus metallischen Kohlenstoffatomen aufgebaut ist.

Die elektrische Leitfähigkeit des Graphits wird daher zurückzuführen sein auf die Metallvalenz des Graphit-C-Atoms.

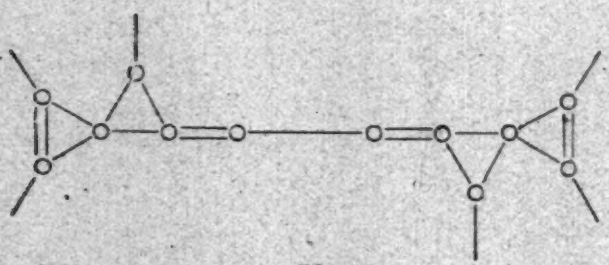
Das Graphitkohlenstoffatom wird aber auch in der organischen Chemie einer ausgedehnten, theoretische Anwendbarkeit fähig sein: Es begründet, daß Alkohole zuweilen basische Eigenschaften zeigen können; es ermöglicht, eine reale Vor-

[1]) Physik. Zeitschr. 17, 280 (1916).

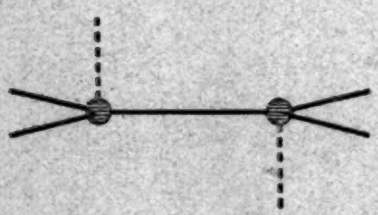
stellung von Thieles Partialvalenzen zu gewinnen, als welche eben die schwachen Metallvalenzen und die latenten Valenzen des C-Atoms betrachtet werden können; dies läßt wieder erklärlich erscheinen, daß gerade Halogene sich so leicht an die Doppelbindung addieren usw. Wenn aber als Partialvalenzen die metallischen Valenzen auftreten, dann wird eine einzelne, reaktionsfähige Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, für deren Bezeichnung in chemischen Formeln das Zeichen I verwendet wird, in einem solchen Falle [A. v. Baeyers Carboniumdoppelbindung[1])] unter Berücksichtigung der Atomstruktur in der folgenden Weise II dargestellt und durch Atommodelle nach III veranschaulicht werden können.



I



II



III

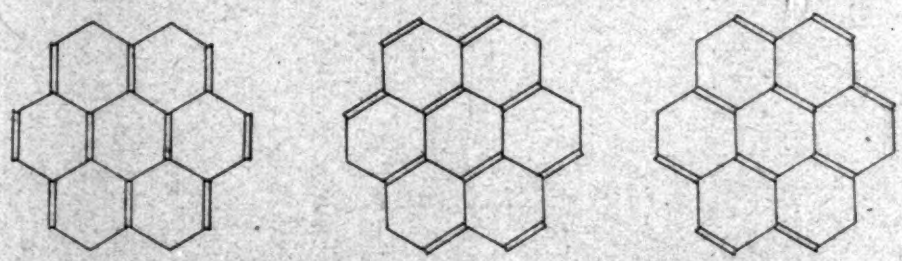
Die beiden metallischen Valenzen werden infolge gegenseitiger Abstoßung eine polare Stellung gegeneinander einzunehmen trachten, so daß in bezug auf die Ebene, welche durch die Metalloidvalenzen gelegt werden kann, die eine nach oben und die andere nach unten gerichtet ist. Dadurch sind

[1]) Ber. 38, 575 (1905).

die beiden C-Atome in ihrer Lage relativ zueinander in einem gewissen Grade fixiert, und es kommt jene Anordnung der Valenzen zustande, wie sie im Graphit an je zwei benachbarten C-Atomen vorhanden ist.

Nach diesen Betrachtungnn können wir wieder zu dem von P. Debye und P. Scherrer ermittelten Raumgitter des Graphitkrystalles zurückkehren. Dasselbe ist in der folgenden Weise aufgebaut: In gleichen Abständen folgen Ebenen (111) aufeinander, welche die C-Atome enthalten. In jeder dieser Ebenen bilden die C-Atome die Eckpunkte von regulären (nicht mittenbesetzten) Sechsecken, welche die Ebenen lückenlos überdecken. Aus der Ableitung des Raumgitters läßt sich weiter entnehmen, daß der Abstand zweier Netzebenen wesentlich größer ist, als der Abstand zweier C-Atome in den Netzebenen, und daß auf Geraden, welche senkrecht zu diesen Ebenen durch die C-Atome gehen, in gleichen Abständen nach zwei C-Atomen immer wieder eine leere Stelle (Sechseckmitte) folgt.

Wenn wir nun nach obiger Darlegung der Natur der Carboniumdoppelbindung mit Hilfe des metallischen Kohlenstoffatoms versuchen, den Bau des Raumgitters chemisch zu formulieren, so werden je drei aufeinanderfolgende Netzebenen in der folgenden Weise darzustellen sein:



Die drei Netzebenen sind also gerichtet und die drei Richtungen liegen zueinander so wie die Nebenachsen des trigonalen Systems; sie bestehen ferner aus Benzolringen mit *p*-chinoider Bindungsweise, welch letztere bei den Triphenylmethanfarbstoffen z. B., die in krystallisiertem Zustande prächtigen Metallglanz zeigen, als Ausdruck für die Ursache der Farbigkeit gebraucht wird. Die *p* chinoide Bindung der C-Atome in den Netzebenen kann daher in diesem Sinne als Grund für die Farbe und das metallische Aussehen des Graphits herangezogen

werden; Thieles Partialvalenzen aber vereinigen die Netzebenen zum Krystallgitter.

Die Strukturformel des Kohlenstoffatoms vermag also in ihrer metallischen Form bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Raumgitters die auffälligsten Eigenschaften des Graphits, Leitfähigkeit, Farbe und Metallglanz, glatt zu erklären, und umgekehrt wird die Struktur des metallischen C-Atoms durch die Eigenschaften des Graphits bestätigt.

Die metalloide Form des C-Atoms baut das Raumgitter des Diamants auf, da die röntgenogrammetrischen Messungen von W. H. und W. L. Bragg[1]) ergeben haben, daß in diesem zu jedem C-Atom vier andere in tetraedrischer Anordnung sich befinden.

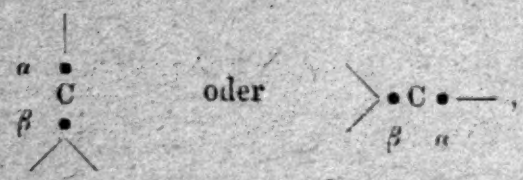
Die Allotropie des Kohlenstoffs beruht also auf einer Strukturisomerie des C-Atoms, auf Tautomerie im Bereiche der Atome.

Die Metalloidvalenzen des metallischen C-Atoms.

Für den organischen Chemiker dürfte eines der interessantesten Ergebnisse der Theorie der Atomstruktur die Schlußfolgerung bilden, welche sich direkt aus den Strukturformeln des Kohlenstoffatoms ablesen läßt, daß nämlich die untereinander gleichen Valenzen des metalloiden C-Atoms sich infolge des Überganges desselben in die metallische Form in der Weise umwandeln, daß neben einer metallischen Valenz drei Metalloidvalenzen mit verändertem Charakter verbleiben, von denen zwei untereinander gleich sind, während die dritte von diesen verschieden ist. Die verschiedenartigen Metalloidvalenzen des metallischen C-Atoms wird man in gleicher Weise benennen können, wie dies bei den verschiedenartigen Valenzen des metalloiden dreiwertigen N-Atoms geschehen ist, nämlich die einzelne Valenz als α-Valenz, die beiden gleichen als β-Valenzen. Auch die Schreibweise kann sich an die für den Stickstoff vorgeschlagene[2]) anschließen,

---

[1]) Proc. Royal Soc. 89, 277 (1913).
[2]) Monatsh. f. Chemie 38, 279 (1917).



indem man durch Punkte oben und unten oder rechts und links vom Zeichen C die Zweikernigkeit des Atoms andeutet und an den Cα-Kern einen Valenzstrich setzt, an den Cβ-Kern zwei; die Metallvalenz aber, welche durch eine gestrichelte Linie dargestellt werden kann, wird der Richtung nach aus der Mitte zwischen den beiden Punkten weggeführt werden müssen, da ihre Valenzmasse an beide Kerne gebunden ist.

Eine vorzügliche Illustration für die Eigentümlichkeiten des C-Atoms liefern die Triphenylmethanfarbstoffe, und umgekehrt wird das kaum faßbare Verhalten dieser, welches durch die chinoide Formuliérung eine gute, wenn auch unzulängliche Darstellung, aber keine Erklärung gefunden hat, nunmehr etwas verständlicher.

Die Farbstoffe der Fuchsinreihe z. B. geben nach A. Hantzsch[1]) zwei Reihen isomerer Basen mit folgenden Eigenschaften:

Farbbasen, $(H_2N.C_6H_4)_2{=}C{=}C_6H_4{=}NH_2OH$;
farbig, ätherunlöslich, einsäurig, starke Basen: geben mit Säuren sofort die Farbsalze.

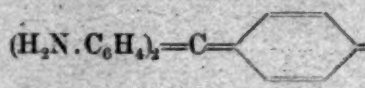
Carbinolbasen, $(H_2N.C_6H_4)_2{=}C(OH){-}C_6H_4.NH_2$;
farblos, ätherlöslich, dreisäurig, anilinähnlich; geben farblose Salze, welche mehr oder weniger leicht in die Farbsalze übergehen.

Bei dieser Umwandlung ist die auffälligste Erscheinung, daß ein farbloses Salz ohne erkennbare äußere Ursache in ein farbiges übergeht, die merkwürdigste dagegen die, daß von den drei Amidogruppen, welche in den Carbinolbasen die Fähigkeit zur Salzbildung besitzen, in den Farbbasen zwei für verdünnt wäßrige Lösungen diese Fähigkeit verloren haben. Diese Erscheinung wurde durch A. Miolati[2]) und später durch A. Hantzsch und G. Oswald[3]) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen genauer verfolgt, und es stehen ihre Resultate in

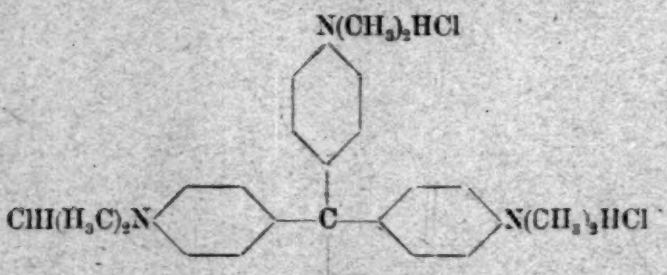
[1]) Ber. **33**, 760 (1900). [2]) Ber. **28**, 1696 (1895).
[3]) Ber. **33**, 278 (1900).

Übereinstimmung mit dem, was ein Übergang des Methan-C-Atoms aus der metalloiden Form in die metallische erwarten lassen würde.

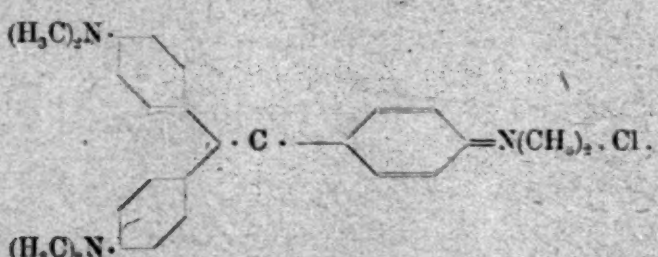
Die metalloide Form des Kohlenstoffs wird den Carbinolbasen und ihren Salzen zugrunde liegen, die metallische dagegen den Farbbasen und den Farbsalzen, deren Konstitution im Falle des Fuchsins z. B. ausgedrückt wird durch die Formel:



Nach den Untersuchungen von R. Willstätter[1]) ist für das Zustandekommen der Farbigkeit weder die doppelt gebundene NH-Gruppe noch der chinoide Benzolring als solcher maßgebend, sondern die Doppelbindung zwischen dem Methankohlenstoffatom und dem Ring. Nehmen wir nun an, daß diese Doppelbindung von gleicher Art ist, wie sie beim Graphit besprochen wurde, so gewinnen wir die folgende Darstellung für das Chlorhydrat einer Carbinolbase und der entsprechenden Farbbase, welche die Begleiterscheinungen des Überganges des einen Salzes in das andere genügend begründet:



Chlorhydrat
der Krystallviolettcarbinolbase mit metalloidem Methankohlenstoff



Chlorhydrat
der Krystallviolettfarbbase mit metallischem Methankohlenstoff

[1]) Ber. 37, 4606 (1904).

Die Valenzen des metalloiden C-Atomes sind untereinander gleich, so daß also die drei Amidogruppen in gleicher Weise zur Salzbildung befähigt sind; von den Metalloidvalenzen des metallischen C-Atomes sind zwei gleich, und eine ist von diesen verschieden. Die beiden gleichen Valenzen heben die Basizität der *p*-ständigen Amidogruppen auf, und es ist das metallische C-Atom, insofern es durch eine dieser Valenzen an einen Benzolkern gebunden ist, gleichzustellen den Substituenten NO_2 und SO_3H. Die dritte Valenz aber verstärkt in einem durch sie gebundenen Benzolkern die Basizität einer in *p*-Stellung befindlichen Amidogruppe und veranlaßt jene Erscheinung, welche durch die *p*-chinoide Formulierung zur Darstellung gelangt.

Das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe kann somit als ein Beweis dafür aufgefaßt werden, daß die Metalloidvalenzen des metallischen C-Atoms wesentlich verschieden sind von den Metalloidvalenzen des metalloiden C-Atoms, und daß von den ersteren sich zwei von der dritten unterscheiden, wie es aus den Strukturformeln des C-Atoms gefolgert wurde.

Die Carboniumvalenz.

Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, welche durch die Metallvalenz des metallischen C-Atoms hervorgerufen werden, wie auch der Übergang eines metalloiden C-Atoms in ein metallisches sind zuerst beim Triphenylcarbinol erkannt worden.

J. Herzig und P. Wengraf[1]) haben das Triphenylcarbinol einem eingehenden Studium unterworfen. Sie kommen zu dem Schlusse, daß die Reaktionen desselben durch eine einheitliche Formel nicht erklärt werden können und sagen daher: „Das Hauptgewicht soll und muß vorerst auf die Tatsache des merkwürdigen Verhaltens und auf die Wahrscheinlichkeit einer Tautomerie gesetzt werden."

Zur Erklärung dieser Tautomerie wurden im Laufe der Zeit verschiedene chinoide Formulierungen in Betracht gezogen, welche wohl in den Farbstoffen, nicht aber im Triphenylcarbinol das merkwürdige Verhalten des Triphenylmethan-

[1]) Monatsh. f. Chem. 22, 601 (1901).

komplexes in befriedigender Weise darzustellen vermochten. Durch ihre Studien über die farbigen salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols und des Trianisylcarbinols konnten A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) den Beweis erbringen, daß hier die Färbung nicht auf der Entstehung einer chinoiden Gruppe beruht, sondern daß sie von den Eigenschaften des ganzen Komplexes herrührt und von dem Hervortreten basischer Eigenschaften an demselben begleitet wird. Als Träger der von F. Kehrmann und F. Wentzel[2]) erkannten basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs in diesen Verbindungen nehmen sie das Methankohlenstoffatom an, welches zur Entfaltung derselben durch die drei Phenylreste veranlaßt wird. A. v. Baeyer[3]) sieht nun die Ursache der Tautomerie des Triphenylcarbinols in dem Umstande, daß in diesem Komplexe eine Valenz des Methankohlenstoffatoms aus dem normalen, nicht-ionisierbaren Zustande in einen ionisierbaren übergehen kann, welche Erscheinung er Ionoisomerie nannte. Danach vermag also das alkoholische Hydroxyl des farblosen Carbinols bei der Bildung farbiger Salze in ein basisches Hydroxyl überzugehen, was mit einer Veränderung der Natur des Triphenylmethyls verbunden ist.

Diese Erscheinung läßt sich zwanglos erklären durch die Vorstellung, daß hierbei das metalloide Methankohlenstoffatom in ein metallisches übergeht.

Die Tautomerie, welche J. Herzig besonders betont hat, ist also die Tautomerie des Kohlenstoffatoms. Die Bedeutung der rätselhaften Erscheinungen am Triphenylcarbinol aber hat A. v. Baeyer[4]) in voller Klarheit erkannt, indem er sagt: „Gelingt es nachzuweisen, worin die Umformung des Triphenylcarbinols besteht, so würde man sich für die beiden Zustände des Triphenylmethyls ein Modell konstruieren können, welches den Weg für Betrachtungen über die Natur der Atome zu ebnen imstande wäre." Der Weg über die organischen Stickstoffverbindungen hat sich indes als der gangbarere erwiesen.

---

[1]) Ber. **35**, 1189 (1902).
[2]) Ber. **34**, 3815 (1901).
[3]) Ber. **38**, 572 (1905).
[4]) Ber. **38**, 572 (1905).

Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs erfordern zu ihrer Begründung ein metallisches C-Atom; die chemische Struktur und die Eigenschaften desselben können in ähnlicher Weise ermittelt werden, wie es beim metallischen, fünfwertigen N-Atom geschehen ist.

Infolge des Übergangs eines metalloiden C-Atoms in ein metallisches ändern sich die vier gleichen Kohlenstoffvalenzen in der Art, daß neben einer Metallvalenz drei Metalloidvalenzen verbleiben, welche anderen Charakter haben als jene des metalloiden C-Atoms, und von denen zwei untereinander gleich und verschieden von der dritten sind.

Während am metalloiden C-Atom die Valenzen tetraedrisch gerichtet sind, liegen beim metallischen die drei Metalloidvalenzen in einer Ebene, zu welcher die Metallvalenz senkrecht verläuft.

Die räumliche Anordnung der Valenzen des metallischen C-Atoms wird durch die Lage der Atome im Krystallgitter des Graphits bestätigt, und umgekehrt finden nun die auffallendsten Eigenschaften des Graphits, seine Leitfähigkeit für Elektrizität, sein Metallglanz und seine Farbe, durch das metallische C-Atom ihre Erklärung.

Das metallische C-Atom tritt auch in organischen Verbindungen auf. Die Gleichheit von zwei Valenzen desselben und die Verschiedenheit der dritten Metalloidvalenz von diesen beweist das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe; seine Metallvalenz aber gibt sich zu erkennen in den salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols, dessen Tautomerie durch die Tautomerie des C-Atoms veranlaßt ist.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

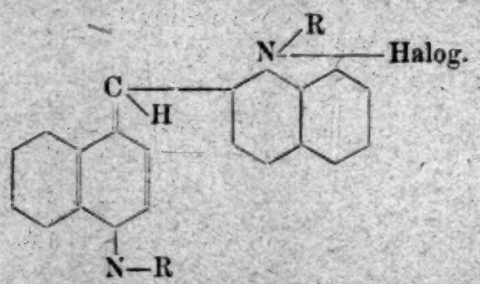
Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine (Pinacyanole, Dicyanine);

von

Otto Fischer.

(Eingegangen am 12. August 1918.)

Von den verschiedenen Gruppenfarbstoffen der Cyaninreihe (Apocyanine, Isocyanine, Lepidincyanine, Pinacyanole und Dicyanine) sind besonders die Isocyanine (Äthylrot) in der letzten Zeit einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Hierbei haben die schönen und wichtigen Arbeiten von Vongerichten und Höfchen[1]) sowie von Adolf Kaufmann und Ernst Vonderwahl[2]) einen gewissen Abschluß gebracht, wonach A. Kaufmann für die Äthylrotklasse die Formel



aufstellt, die nach dem dermaligen Stand der Konstitutionsfrage auch wohl begründet erscheint. W. König (a. a. O.) meint zwar, daß in diesen Molekülen der eine Chinolinkern aufgespalten sei, jedoch scheint mir hierfür das experimentelle Material keinen ausreichenden Grund zu bieten. Ich bediene

[1]) Ber. 41, 3054 (1908).

[2]) Ber. 45, 1404 (1912); vgl. auch Ber. 44, 690 (1911) sowie Miethe u. Book, Ber. 37, 2008, 2821 (1904); Book, Ber. 38, 3804 (1905); Decker u. Kaufmann, dies. Journ. [2] 84, 219 (1911); Walter König, dies. Journ. [2] 73, 100 (1906); 85, 514 und 86, 166 (1912).

mich daher in dieser Abhandlung der Kaufmannschen Formulierung, bemerke jedoch, daß diese starre Formel namentlich nicht die eigentümliche Rolle des Halogens in diesen Körpern auszudrücken vermag. Denn obschon das Halogen nach der angegebenen Auffassung genau so gebunden ist wie in den Chinolinjodalkylaten, zeigen die Isocyanine im Gegensatz zu denselben eine auffallende Beständigkeit gegen Alkalien.[1]) Hier hat W. König sicher Recht, wenn er die starre Formulierung nicht anerkennt und sich daher den Anschauungen H. Kauffmanns anschließt.

Außer den Apocyaninen, die in eine gelbe und eine rote Reihe zerfallen, sowie den roten Isocyaninen, die Spalteholz entdeckt hat, und endlich den ältesten Cyaninen von Williams aus Lepidin, die violett bis blau färben, kennt man durch die Arbeiten der Technik noch andere blaue Cyanine, die überaus kostbar sind und in der photographischen Praxis als Sensibilisatoren sehr geschätzt sind, daher zurzeit das meiste Interesse in dieser Farbstoffklasse beanspruchen. Ich wurde auf diese schönen Farbstoffe durch Herrn Dr. Ernst König-Höchst a/M. aufmerksam gemacht und verdanke diesem auch einige Angaben über deren Darstellung. Einige kleine Proben der reinen Farbstoffe, die unter dem Namen „Pinacyanolchlorid, Dicyaninbromid und Pseudodicyaninjodid" in den Handel gebracht werden, erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit der Farbwerke Höchst. Diese Farbstoffe wurden von A. v. Hübl als die besten Sensibilisatoren der Gegenwart erkannt [Photogr. Correspondenz LIII, 4. Heft, S. 165 (1906)].

Über diese interessanten Farbstoffe ist bisher wenig bekannt geworden außer einigen Bemerkungen darüber in den Dissertationen von L. Sznajder (Grenoble 1910 S. 55) und Popper (Genf 1909 S. 30), die aber A. Kaufmann nicht in seine Publikationen in den Berichten übernommen hat. Ich habe daher die Untersuchung aufgenommen und mich hierbei der ausgezeichneten Unterstützung jüngerer Kräfte erfreut,

[1]) Ich kann mich daher der Kauffmannschen Formulierung der Apocyanine, in denen sogar tertiärer Stickstoff als salzbildende Gruppe angenommen wird, so daß die Verbindungen halogenwasserstoffsaure Salze seien, nicht anschließen. Man kann z. B. das Apocyaninjodid aus heißer verdünnter Kalilauge unverändert umkrystallisieren.

namentlich Frl. Dr. Constanze Bauer und Herrn Günther Scheibe bin ich zu Dank verpflichtet, auch Dr. R. Müller und Frl. Paula Merkel haben mich bei einem Teil der Untersuchung unterstützt. Herr Dr. G. Scheibe hat insbesondere auch die sämtlichen Farbstoffe spektroskopisch untersucht und deren Spektra gemessen und dadurch für den Zusammenhang der einzelnen Farbstoffe untereinander wesentliche Momente aufgefunden.

Bei der Darstellung dieser blauen Cyanine müssen im Gegensatz zu der Isocyaningewinnung entweder Formaldehyd oder ähnlich wirkende Mittel[1]) zugesetzt werden, oder man muß bei Gegenwart von Luft oder Oxydationsmitteln arbeiten, wie wir gefunden haben. Bei der Darstellung des bekannten Isocyanins aus Chinaldinjodäthylat allein [N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylenchinaldinjodäthylat nach Kauffmannscher Nomenklatur[2])] tritt bei reichlicher Luftzufuhr in geringer Menge neben dem roten Isocyanin auch ein blauer Farbstoff auf, der ein mit dem Pinacyanol der Höchster Farbwerke identisches Spektrum zeigt. Es war daher nicht zu verwundern, daß es uns auch gelang, in dem Farbstoffgemenge, das bei der Einwirkung von Ferricyankalium oder Ammonpersulfat auf Chinaldinjodäthylat entsteht, wenn man nach dem Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin[3]) arbeitet, das Pinacyanol festzustellen. Der Formaldehyd und die nach dem Höchster Patent ähnlich wirkenden Mittel (wie Glyoxalsäure auch Chloroform oder Jodoform) wirken also wie Oxydationsmittel, da sie denselben Effekt wie Sauerstoff oder Ferricyankalium erzeugen. Diese Zusätze können also durch den Sauerstoff der Luft ersetzt werden, nur ist hier das Gleichgewicht sehr zugunsten der Isocyaninbildung verschoben, die über die γ-Stellung geht (nach Vongerichten und A. Kaufmann). Verhindert man die starke Reaktionsfähigkeit dieser Stellung, indem man darin den Wasserstoff durch Methyl oder Phenyl ersetzt, so erhält man auch ohne Zusatz von Formaldehyd usw. in der Hauptsache blaue Farbstoffe. Notwendig bleibt aber hierbei der Luftsauerstoff im Gegensatz zur Isocyaninbildung.

[1]) Friedl., VIII, S. 534. D.R.P. Nr. 172118.
[2]) Ber. 45, 1413 (1912).
[3]) D.R.P. Nr. 155541. Friedl., VII, S. 329.

Wenn man z. B. 1 Mol. Ätzkali auf 2 Mol. 2,4-Dimethylchinolinjodalkylat oder 2,4,6-Trimethylchinolinjodalkylat in alkoholischer Lösung bei Abschluß der Luft einwirken läßt, so erhält man nur schwach gefärbte grünliche oder rötliche Lösungen von Zwischenprodukten, die sich jedoch durch Zutritt von Luft wie eine Küpe blau färben. Zusatz von Formaldehyd ist also bei γ-substituierten Chinaldinen nicht nötig, erhöht aber meist die Ausbeute. In der ersten Phase der Reaktion tritt unter Austritt von Jodwasserstoff und 2 Atomen Wasserstoff Kuppelung ein und war wahrscheinlich zwischen den beiden α-Methylgruppen der Chinaldinjodalkylate, wobei zunächst wenig gefärbte Produkte entstehen, die erst in der zweiten Phase durch Oxydation (Dehydrierung) von außerhalb weitere zwei Wasserstoffatome verlieren, um in die Farbstoffe überzugehen. Die etwas ungewöhnliche oxydierende Wirkung des Formaldehyds ist schon von anderen Forschern ebenfalls beobachtet worden.[1]) Formaldehyd gibt bekanntlich nach Moeller und W. Königs mit Chinaldin Abkömmlinge, in denen der Reihe nach der Wasserstoff der Methylgruppe durch $CH_2.OH$ ersetzt ist. Chinaldinjodäthylat wird ebenfalls durch Formaldehyd ziemlich leicht angegriffen. Erhitzt man z. B. das Jodäthylat mit Alkohol und Formaldehyd einige Stunden unter Druck auf 100°, so erhält man in den Röhren fast weiße Nadeln abgeschieden, die aber schon beim Umkrystallisieren unter teilweiser Verharzung den Formaldehyd wieder abspalten und daher natürlich beim Kochen mit alkoholischem Kali die Pinacyanolreaktion geben. So ist es denn wohl möglich, daß bei der Cyanolreaktion derartige labile Zwischenprodukte entstehen, die aber nicht gefaßt werden konnten. Vom Formaldehyd tritt also ebensowenig etwas in das Molekül des Pinacyanols ein, wie bei den ähnlich wirkenden Mitteln Methylal, Glyoxalsäure, Chloroform oder Jodoform.

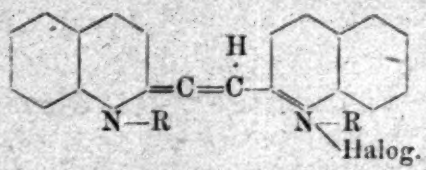
1. $2\,C_{12}H_{14}NJ - HJ - 2\,H = C_{24}H_{25}N_2J$
Chinaldinjodäthylat — Zwischenprodukt (schwach gefärbt)

2. $C_{24}H_{25}N_2J - 2\,H = C_{24}H_{23}N_2J$
Pinacyanoljodid

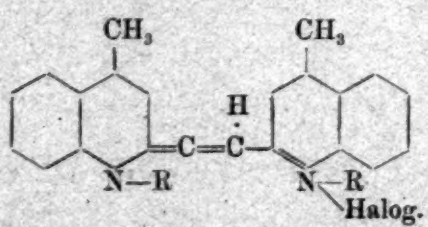
[1]) Vgl. J. v. Braun, Ber. 49, 696 (1916) sowie auch ähnliche Verhältnisse: Claus u. Baudisch, Ber. 51, 1040 (1918).

Über den Austritt der vier Wasserstoffatome kann natürlich die Analyse keinen endgültigen Aufschluß geben, da die Differenzen in den Analysenzahlen zu gering sind, ebenso wie bei den übrigen Cyaninfarbstoffen, wie Apocyaninen und Isocyaninen. Gefunden wurde ferner, daß zur Bildung dieser blauen Farbstoffe in jedem der beiden Chinolinmoleküle je eine Methylgruppe vorhanden sein muß. Chinaldinjodmethylat gibt, wie im Versuchsteil nachgewiesen wird, dasselbe Pinacyanol, einerlei, ob man, wie im angegebenen Patent steht, Chinolinjodäthylat zusetzt oder nicht. Der Chinolinrest tritt nicht in das Molekül des Pinacyanols ein, sondern nur zwei Chinaldinreste. Bei der Bildung der Pinacyanole sowie bei der der Homologen derselben, die aus 2,4-Dimethylchinolinjodalkylaten bzw. 2,4,6-Trimethylchinolinjodalkylaten entstehen — es sind dies die Pseudodicyanine —, sind es die beiden α-Methylgruppen, die die Verkuppelung der beiden Moleküle bedingen. Nun gibt es aber noch eine dritte Klasse von blauen Farbstoffen außer den Pinacyanolen und Pseudocyaninen, nämlich die Dicyanine, die im reinen Zustande stark grünblau gefärbte Lösungen geben, also tiefer gefärbt sind wie die Pinacyanole, und ein ganz anderes Spektrum zeigen (sie absorbieren stark im Rot). Diese entstehen gleichzeitig mit den Homologen der Pinacyanole — den sog. Pseudodicyaninen — bei der Einwirkung von Kali auf 2,4-Dimethylchinolinjodalkylaten bzw. 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat — letzterer Farbstoff ist das „Dicyanin“ der Höchster Farbwerke. Es wurde nun gefunden, daß für die Bildung dieser Körper außer einem Chinaldinmethyl auf der einen Seite die Anwesenheit eines γ-Methyls auf der anderen Seite nötig ist (also Methylstellung des Lepidins). Dies geht daraus hervor, daß 2-Methyl-4-phenylchinolin kein Dicyanin liefert, sondern ein Pseudodicyanin, daß aber andererseits Chinaldinjodäthylat, gemischt mit Lepidinjodäthylat, einen blauen Farbstoff gibt, der das charakteristische Spektrum der Dicyanine zeigt. Um daher Einblick in die Natur der Dicyanine zu gewinnen, ist das Studium dieses einfachsten Dicyanins aus Chinaldin und Lepidin erforderlich. Hält man an dem Schema A. Kaufmanns für die Isocyanine fest, so ergeben sich mit Berücksichtigung der Anforderung, daß für die Vertiefung der Farbe in den blauen Farbstoffen

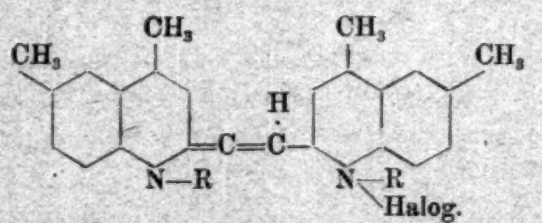
mehr Doppelbindungen vorhanden sein müssen, als in den roten Isocyaninen, wichtige Anhaltspunkte. Man kann daher bereits zu einer Formulierung dieser Farbstoffe schreiten, die dem bisher bekannten experimentellen Material Rechnung trägt.

I. 

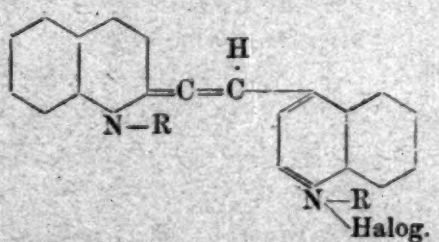
= Pinacyanol (Chinaldinblau).

II. 

= Pseudodicyanin des 2,4-Dimethylchinolins.

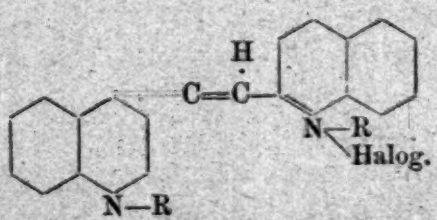
III. 

= Pseudodicyanin des 2,4,6-Trimethylchinolins (technisches Pseudodicyanin).

IVa. 

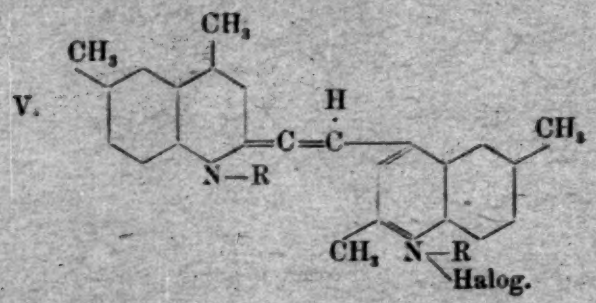
= Muttersubstanz der Dicyanine

oder

IVb. 

Über IVa oder IVb ist eine Entscheidung vorläufig nicht zu treffen.

V.



= Technisches Dicyanin (aus 2,4,6-Trimethylchinolin).

Der Chromophor der Isocyanine enthält zwei, der der Pinacyanole drei, während der Chromophor der Dicyanine vier Doppelbindungen enthält, wodurch sich die Vertiefung der Farbe über Violettblau, Blau nach Grünblau erklärt.

Die Zusammengehörigkeit der Spektren geht aus folgender Tabelle der Absorptionsmaxima hervor:

	Hauptstreifen	Nebenstreifen
Pinacyanol (Chinaldinblau) durch Luftoxydation	605 $\mu\mu$	561 $\mu\mu$
Pinacyanol mit Formaldehyd dargestellt . . .	606	561
Pseudodicyanin aus 2,4-Dimethylchinolin . . .	606	559
Pseudodicyanin aus 2,4,6-Trimethylchinolin . .	611	565
Pinacyanol des p-Toluchinaldins	613	566
Blau aus 2-Methyl-4-phenylchinolin	624	576
Blau aus 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin . . .	631	581

Die Verschiebung für je eine Methylgruppe in den beiden Benzolkernen und je eine Phenylgruppe in den beiden Pyridinkernen beträgt 5—7 $\mu\mu$ bzw. 18—20 $\mu\mu$, Methylgruppen im Benzolkern üben also eine weit stärkere Verschiebung der Absorptionsstreifen aus als Methylgruppen im Pyridinkern, die an der Reaktion nicht teilnehmen. Bemerkt sei auch, daß größere Radikale am Stickstoff sehr wenig auf Farbe und Absorption von Einfluß sind. Ein Farbstoff der Methylrotklasse, welcher statt Äthyl den schweren Rest Benzyl enthält (dargestellt aus Chinaldinbenzyljodid) ist kaum vom Äthylrot in Farbe und Spektrum verschieden.

Für die Bildung der Cyanine im allgemeinen kommen nur die α- und γ-Stellungen im Pyridinkern in Betracht, während dabei der Benzolkern keinen Anteil hat. Die auf-

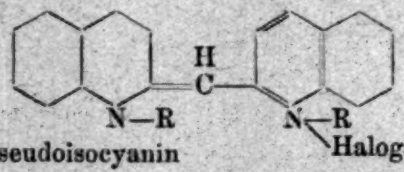
fällige Tatsache z. B., daß das Orthotoluchinolinjodalkylat der Cyaninbildung nicht fähig ist, fanden wir in sogenannten sterischen Hinderungen, die diese Halogenalkylate sehr unbeständig machen. o-Toluchinolinjodäthylat z. B. spaltet das Jodäthyl schon bei längerem Stehen mit 1 Mol. Ätzkali in alkoholischer Lösung ab, rasch beim Erwärmen. Die Verhältnisse liegen daher hier ähnlich wie bei den in der letzten Zeit namentlich von J. v. Braun studierten sterischen Fällen.

Bis jetzt existieren nun folgende Klassen von Chinocyaninfarbstoffen:

1. Die Apocyanine (Erythro- und Xanthoapocyanine);
2. die Isocyanine;
3. die Pinacyanole (Pseudodicyanine);
4. die Dicyanine;
5. die Lepidincyanine.

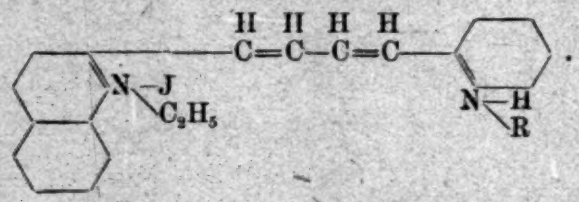
Letztere dürften in mehrere Unterabteilungen zerfallen, so wurden bisher aus Lepidin allein bei geeigneter Behandlung ein rotvioletter und bei Oxydation des Lepidinjodäthylats mit Kaliumpersulfat ein grünblauer Farbstoff gewonnen. Sie sind noch nicht genauer untersucht. Ferner sind Anhaltspunkte vorhanden, daß auch noch eine den Isocyaninen isomere Klasse von roten Farbstoffen existiert, bei denen das Methyl des Chinaldins nicht mit der γ-Stellung des zweiten Pyridinkerns kuppelt, sondern in die α-Stellung eingreift. Sie stehen also in derselben Beziehung zueinander wie die Dicyanine und die Pseudocyanine und können daher vorläufig als Pseudoisocyanine betrachtet werden. Nach A. Kaufmann ist die Tendenz der Chinaldinjodäthylate, mit einem zweiten Chinolinjodalkylat in der γ-Stellung zu kuppeln, so groß, daß es sogar Halogen aus der γ-Stellung verdrängt. So gab Chinaldinjodäthylat, mit γ-Chlorchinolinjodäthylat kombiniert, unter Eliminierung von Salzsäure Äthylrotjodid. Anders sind aber die Verhältnisse, wie wir fanden, wenn man die γ- oder 4-Stellung mit Phenylgruppen besetzt. So gab Chinaldinjodäthylat oder 2,4-Dimethylchinolinjodäthylat, mit 4-Phenylchinolinjodäthylat und Kali zusammengebracht, hellrote Cyaninfarbstoffe, die nichts mit den Isocyaninen zu tun haben.

Ihre Muttersubstanz dürfte daher folgendermaßen konstituiert sein:

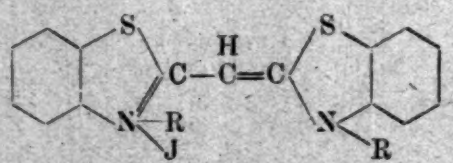


Pseudoisocyanin

Hier muß auf eine Äußerung Walter Königs[1]) eingegangen werden, der für eine offene Formel der Cyanine eintritt und für Äthylrot das folgende Symbol annimmt:



Für diese Auffassung führt er unter anderem an, daß A. W. Hofmann[2]) echte Cyanine aus einem Gemisch von Benzothiazol und 2-Methylbenzothiazol erhalten hat. Eine γ-Kondensation sei hier ausgeschlossen und daher auch für die Cyanine nicht anzunehmen. Dies wäre richtig, wenn nur die Isocyanine und nicht auch die Pseudoisocyanine existierten. Das Hofmannsche Produkt, für das H. eine Formel nicht näher festgelegt hat, kann daher folgendermaßen formuliert werden:



Herr Dr. G. Scheibe beabsichtigt, diese Cyanine aus Thiazolen einer besonderen Studie zu unterwerfen.

Wie oben bemerkt, sind es die α- und γ-Stellung im Pyridinkern, die die Verkuppelung der beiden Moleküle zu Cyaninen veranlassen. Sind diese Stellungen z. B. durch Methylgruppen besetzt, so reagiert das Methyl in der α-Stellung weit leichter als das in der γ-Stellung. Dies ist ja schon auch in anderer Beziehung bekannt. So wird nach W. Königs

[1]) Diss. Journ. [2] 86, 171 (1912).
[2]) Ber. 20, 2264 (1887).

bei der Einwirkung von Formaldehyd auf 2,4-Dimethylchinolin das in α-Stellung befindliche Methyl bevorzugt. Diese Versuche kann ich bestätigen, indem nicht nur der Formaldehyd, sondern auch andere Aldehyde und Ketone ebenso die α-Methylgruppe bevorzugen, so daß es unter Umständen schwer ist, die γ-Methylgruppe mit in Reaktion zu bringen. Über diese Versuche wird später berichtet werden. Es ist daher erklärlich, daß sich die Pinacyanole leichter bilden als die Dicyanine, bei denen nach unserer Auffassung die Verkuppelung mit der γ-Methylgruppe vor sich geht. Sie bilden sich immer in geringerer Menge als die Pseudodicyanine.

Versuchsteil.

Über die Pinacyanole.

(Mitbearbeitet von Frl. **C. Bauer** und Frl. **P. Merkel**.)

Die bequemste Darstellung des einfachsten Pinacyanols ist die nach dem Patent der Höchster Farbwerke.[1]) Nach diesem wird entweder ein Gemenge von Chinaldinjodäthylat mit Chinolinjodäthylat oder Chinaldinjodäthylat allein bei Gegenwart von Formaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natronlauge gekocht. Anfangs wurde angenommen, daß hierbei zwei verschiedene blaue Farbstoffe entrtänden, die sich wie Äthylrot und sein Homologes (aus Chinaldin allein) verhalten würden. Es zeigte sich aber schon an den Ausbeuten, daß lediglich das Chinaldinjodäthylat reagiert und nicht das Chinolinjodäthylat, dessen Zusatz daher überflüssig ist. Die entstehenden Farbstoffe sind identisch.

a) 5 g Chinaldinjodäthylat wurden in 100 ccm Alkohol heiß gelöst und hierzu ein frisch bereitetes Gemenge von 2,5 g 16 proz. Natronlauge ($^1/_2$ Mol) und 1,7 g Formaldehyd (40 proz.) hinzugefügt. Die Lösung färbt sich bald tiefrot, dann violett, später blau und beginnt beim Kochen bereits in der Hitze blaugrüne, sehr schwer lösliche Kryställchen abzuscheiden. Man kochte etwa eine Stunde, ließ erkalten und filtrierte die Krystalle ab, die zunächst mit heißem Wasser, dann mit

[1]) Friedl. VIII, S. 534 u. 536.

kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Das neben dem Pinacyanol gebildete Äthylrothomologe nebst anderen Farbstoffen bleibt wegen seiner größeren Löslichkeit in der Mutterlauge. Rohausbeute 1,8 g. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol oder auch aus Pyridin wurde ca. 1 g des reinen Pinacyanoljodids gewonnen.

b) 5 g Chinaldinjodäthylat und 5 g Chinolinjodäthylat wurden in 150 ccm Alkohol heiß gelöst, 5 g 16 prozent. Natronlauge und 3,4 g Formaldehyd zugesetzt und wie im vorigen Beispiel behandelt. Die Rohausbeute betrug ca. 1,2 g, woraus durch Umkrystallisieren ca. 0,8 g reines Pinacyanoljodid erhalten wurden. Wie man sieht, ist die Ausbeute durch den Zusatz von Chinolinjodäthylat sogar schlechter, so daß man schon hieraus schließen konnte, daß nur das Chinaldinjodäthylat reagiert.

Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Farbstoffe ergab sich durch genauen Vergleich der Zersetzungspunkte des Jodids, Bromids, Chlorids und des Pikrats, ferner durch Messen der Spektralstreifen, der Löslichkeit sowie durch die Analysen. Die beiden Präparate schmolzen unter Zersetzung bei etwa 276—278° (am selben Thermometer); eine Mischprobe ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Die aus beiden hergestellten Bromide schmolzen unter Zersetzung bei ca. 274—275°, die Chloride sinterten bei 261° zusammen, um dann bei ca. 263° unter Aufblähen und Gasentwicklung sich zu zersetzen, die Pikrate sinterten von 250—260° zusammen und zersetzten sich wenige Grad höher total. Beide Präparate zeigten in alkoholischer Lösung den Hauptstreifen bei 606 $\mu\mu$, den Nebenstreifen bei 561 $\mu\mu$.

Analyse des Jodids, aus Alkohols krystallisiert und bei 130° getrocknet, wobei es ca. 5,3% an Gewicht verlor.

0,1809 g gaben 0,4121 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.
13,342 mg gaben 0,711 ccm N bei 19° und 731 mm.
0,1286 g gaben 0,0632 g AgJ.
0,1221 g gaben 0,0620 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{23}N_2J$:		Gefunden:	
C	61,8	62,1 %	
H	4,9	5,6 „	
N	6,0	6,0 „	
J	27,2	26,55	27,45 %.

Das Pinacyanoljodid krystallisiert aus Holzgeist oder Alkohol in feinen, blaugrünen Nadeln, die Lösungen sind dichroitisch, im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden rot, die Pyridinlösung ist fast reinblau mit nur schwachem Dichroismus. Ähnlich verhalten sich die Lösungen der anderen Salze. Wasser verändert die Farbe nach Rotviolett.

Pinacyanolbromid. Die nach a) und b) dargestellten Jodide wurden getrennt behandelt, indem man sie mit überschüssigem Silberbromid in 50prozent. Alkohol längere Zeit kochte. Die vom Jodsilber, das noch mehrere Male mit Alkohol ausgekocht wurde, abfiltrierte blaue Lösung schied bei Konzentration die Bromide in grünen, feinen Krystallen aus, die aus wenig absolutem Alkohol in prächtigen, blaugrünen Prismen erhalten wurden. Sie sind in Alkohol viel leichter löslich als die Jodide. Wasser verändert die blaue dichroitische Farblösung nach Rot. Es konnte keinerlei Verschiedenheit in den Präparaten entdeckt werden, jedoch wurden sie getrennt analysiert. Zu diesem Zweck wurden die Präparate im Xylolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analysen des Präparates aus nach a) hergestelltem Jodid.

9,406 mg gaben 0,023566 g CO_2 und 0,004882 g H_2O.
7,744 mg gaben 0,01940 g CO_2 und 0,004222 g H_2O.
7,174 mg gaben 0,454 ccm N bei 21° und 740 mm.
9,696 mg gaben 0,610 ccm N bei 21° und 743 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2Br$:		Gefunden:	
C	68,73	68,35	68,34 %
H	5,52	5,8	6,1 „
N	6,68	7,0	7,1 „

Analysen des Präparates nach Verfahren b) dargestellt:

7,042 mg gaben 0,017532 g CO_2 und 0,003622 g H_2O.
9,694 mg gaben 0,024388 g CO_2 und 0,004982 g H_2O.
6,752 mg gaben 0,455 ccm N bei 22° und 743 mm.
6,188 mg gaben 0,3990 ccm N bei 20° und 746 mm.
12,918 mg gaben 0,005658 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2Br$:		Gefunden:	
C	68,73	67,91	68,63 %
H	5,52	5,75	5,67 „
N	6,68	7,12	7,22 „
Br	19,06	18,6	— „

Pinacyanolchlorid. Aus den beiden nach a) und b) dargestellten Jodiden wurden durch Umsatz mit Silberchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung die Chloride dargestellt, die ebenfalls keinen Unterschied zeigten. Die schönen, hellblaugrünen, flachen Prismen aus Alkohol enthalten Krystallalkohol, der erst nach langem Trocknen bei 110° entweicht.

13,43 mg (nach a) dargestellt) gaben 0,004949 g AgCl.
12,266 mg (nach b) dargestellt) gaben 0,004468 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{23}N_2Cl$:		Gefunden:	
Cl	9,4	9,1	9,0 %.

Die Messung der beiden Absorptionsstreifen im Orange (Hauptstreifen) und Grün (Nebenstreifen) ergab:

	Hauptstreifen	Nebenstreifen
	Maxima:	
Präparat a)	602,5 $\mu\mu$	559 $\mu\mu$
Präparat b)	602,5	557,5
	Minima:	
Präparat a)	574 $\mu\mu$	
Präparat b)	575,5	

Die alkoholische Lösung war 1 : 10000.

Das Pinacyanolchlorid ist das technische Präparat. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser mit violettroter, in Alkohol mit blauer Farbe, färbt blau. Dampft man die wäßrige Lösung ein, so scheidet sich das Pinacyanolchlorid in schleimigen, kolloidalen, bronzeglänzenden Massen ab, die erst beim vollständigen Entwässern grüne Krystalle bilden. Sehr leicht krystallisiert die Substanz aus Alkohol oder Holzgeist, und zwar in hellgrünen, flachen Prismen oder Nadeln. Die Lösungen zeigen Dichroismus, wie auch das Jodid und Bromid. Essigsäure entfärbte die blauen Lösungen nur in starker Konzentration, Mineralsäuren sofort, Ammoniak- oder Alkalizusatz stellt sie wieder her.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz. 0,1 g Pinacyanolchlorid wurde in stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gelöst und in die filtrierte Lösung noch heiß überschüssiges Platinchlorid zugetropft, wobei sich teilweise schon in der Hitze ein rötlichgelbes, krystallinisches Pulver, oder auch, besonders bei längerem Stehen, gelbe Wärzchen abscheiden, die in Wasser schwer löslich sind, sich aber aus

verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen. Sie wurden mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und 2 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

10,526 mg (exsiccatortrocken) verloren im Toluolbad 0,242 mg Wasser = 2,32% H_2O = 1 Mol H_2O.

10,282 mg gaben 0,002656 g Pt.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	26,09	25,84%.

Das goldchlorwasserstoffsaure Salz (ebenso gewonnen wie das Platinsalz) ist ebenfalls schwer löslich und scheidet sich zunächst in rötlichgelben Tröpfchen ab, die nach längerem Stehen hart und krystallinisch werden.

Bringt man die heiße Lösung des Pinacyanolchlorids in verdünnter Salzsäure mit Quecksilberchlorid zusammen, so scheidet sich beim Erkalten ein weißes, krystallinisches Quecksilberchloriddoppelsalz ab, das, einmal abgeschieden, auch in heißem Wasser schwer löslich ist.

Zur Kontrolle wurde auch ein technisches, sehr schönes Präparat der Höchster Farbwerke analysiert, das wir aus wäßrigem Alkohol nochmals umkrystallisierten.

0,1594 g verloren im Toluolbade 0,0072 g = 4,52% = 1 Mol H_2O (ber. 4,6%).

12,266 mg (getrocknet) gaben 0,004468 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{23}N_2Cl$:	$C_{23}H_{21}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl 9,4	9,8	9,01%.

Pinacyanolpikrat. Die beiden nach a) und b) dargestellten Pinacyanoljodide wurden in viel heißem 80prozent. Alkohol aufgeschwemmt und mit überschüssigem wäßrigem Natriumpikrat[1]) längere Zeit gekocht. Der grünlichbraune Niederschlag, aus mikroskopisch feinen Nadelbüscheln bestehend, wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Auch hierbei wurden

[1]) Die durch Umsetzen mit Natriumpikrat aus den Halogencyaninen gebildeten Pikrate eignen sich ganz besonders zur Analyse. Man hat hier meist nicht die Schwierigkeiten der Halogensalze zu überwinden, die fast immer mit Wasser oder Alkoholen zusammenkrystallisieren, die meist erst nach sehr langem Erhitzen bei 110—130° entweichen.

identische Präparate gewonnen. Geht man von dem Pinacyanolchlorid aus, so kann man wegen dessen größerer Löslichkeit die Umsetzung in wäßriger Lösung durchführen. Die alkoholischen Lösungen des Pikrats sind ebenfalls dichroitisch, die Absorptionsspektren dieselben wie die der Halogensalze.

Die Präparate wurden im Toluolbade getrocknet. Die Probe nach a) dargestellt ergab:

0,1391 g gaben 0,3250 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.
0,1319 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 727 mm.

Die Probe nach b) ergab:

0,1357 g gaben 0,3170 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{25}O_7N_5$:		Gefunden:	
C	63,5	a) 63,6	b) 63,7 %
H	4,4	4,7	4,7 „
N	12,3	12,3	— „

Bemerkt sei noch, daß verschiedene Versuche unternommen wurden, um nachzuweisen, ob etwa Pinacyanol einen aufgespaltenen Ring enthalte. Die Frage läuft darauf hinaus, ob die Substanz neben quartären einen tertiären oder einen sekundären Stickstoff besitzt. Irgendwelche Anhaltspunkte für die sekundäre Natur wurden nicht gefunden. Essigsäureanhydrid wirkte weder beim Kochen, noch bei 140° unter Druck ein, salpetrigsaures Natrium reagierte nicht unter Bildung eines Nitrosamins, die Substanz blieb in der Kälte unverändert. Versucht wurde dann noch, mittels der Reaktion von A. W. Hofmann etwa sekundär gebundenen Stickstoff nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde Pinacyanolbromid mit überschüssigem Bromäthyl zunächst unter Druck bei 100° lange Zeit erhitzt. Es trat keine Veränderung ein. Darauf wurde derselbe Versuch unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol bei 140° angestellt. Hierbei erhielt man eine braune Lösung, die, mit trockenem Äther versetzt, einen braunen Niederschlag abschied, der aber bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Abscheidung von Bromäthyl wieder die grünen Krystalle des Ausgangsmaterials gab.[1])

[1]) Vgl. die Versuche Vongerichtens und Höfchens beim Äthylrot (a. a. O.).

Addition von Brom an Pinacyanoljodid. Pinacyanoljodid wurde in Eisessig gelöst und dann mit bromwasserstoffhaltigem Bromwasser unter Kühlung versetzt. Es fiel ein zunächst etwas harziger, rötlichgelber Niederschlag aus, der nach Waschen mit Eiswasser nach und nach hart und krystallinisch wurde. Er wurde abgesaugt und rasch in einen Exsiccator, der sowohl mit Schwefelsäure wie mit Ätzkali beschickt war, gebracht und nach 24 Stunden analysiert. Da die Substanz neben Brom auch Jod enthält, wurde das Gesamthalogen bestimmt.

11,326 mg gaben 16,008 mg Halogensilber.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2JBr_5$:		Gefunden:
Halogen	60,81	60,15 %.

Das Additionsprodukt ist unbeständig und beginnt an der Luft nach einiger Zeit nach Brom zu riechen und sich unter Verharzung zu zersetzen.

Addition von Brom an Pinacyanolbromid. Pinacyanolbromid wurde in wäßriger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und nun in einer guten Kältemischung tropfenweise mit Bromwasser versetzt. Der bräunlichgelbe Niederschlag ward mit Eiswasser gewaschen, rasch in den Exsiccator gebracht und über Nacht getrocknet.

12,382 mg gaben 16,772 mg AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2Br_6$:		Gefunden:
Br	58,6	57,64 %.

Es werden also außer Bromwasserstoffsäure (1 Mol) noch vier Bromatome an die Pinacyanolsalze addiert.[1])

Pinacyanoljodid aus Chinaldinjodäthylat durch Oxydation.

Wie in der Einleitung bemerkt, bildet sich das Pinacyanol auch bei der Oxydation des Chinaldinjodäthylats. Es ist daher in dem Farbstoffgemisch vorhanden, das man nach D.R.P. Nr. 155541 der „Agfa" erhält. Es wurde im wesentlichen nach der Patentvorschrift gearbeitet. 5 g Chinaldinjodäthylat

[1]) Äthylrotjodid addiert in alkoholischer Lösung nach Miethe und Book 2 Atome Jod.

wurden in 150 ccm Wasser gelöst und zu der auf 40° erwärmten Lösung nach und nach ein Gemisch von 5 g gepulvertem Ferricyankali und 10 g Natronlauge (38 proz.) in 50 ccm Wasser zugesetzt. Es scheidet sich ein fast schwarzer Niederschlag ab, der nach Auswaschen mit Wasser dunkelblauviolett wird. Nach Extraktion mit Äther gewann man so ein bronzeglänzendes Pulver. Dies ist ein kompliziertes Gemisch der Ferrocyanwasserstoffsalze verschiedener Farbstoffe, von denen außer dem Pinacyanol noch ein hellroter und ein grüner beobachtet wurden. Letztere sind nur in geringer Menge vorhanden und bleiben beim Auskochen des Gemenges mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure in der Mutterlauge. Der nun blau gewordene Rückstand wurde einige Male mit kaltem Sprit gewaschen und nun mit Alkohol unter Zusatz von 2—3% Essigsäure mehrere Male ausgekocht. Die tiefblauviolette Lösung wurde noch heiß mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Jodkalium in das Jodid umgewandelt, das man so in sehr feinen, hellgrünen, verfilzten Nädelchen gewann. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz verhielt sich genau wie das mittels Formaldehyd hergestellte Pinacyanoljodid. Zur Analyse wurde das Jodid in das Pikrat verwandelt.

4,702 mg gaben 0,010846 g CO_2 und 0,002094 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{25}O_7N_5$:		Gefunden:
C	63,5	63,0 %
H	4,4	5,0 „

Darstellung des Pinacyanols aus Chinaldinjodäthylat mit Luftsauerstoff.

(Nach Versuchen von **G. Scheibe**.)

Bei der Darstellung des Äthylrothomologen aus Chinaldinjodäthylat mit Kali wurde ein kräftiger Luftstrom angewandt, wobei allerdings in äußerst geringer Menge neben dem Rot ein blauer Farbstoff beobachtet wurde, der das Pinacyanolspektrum zeigte. Ersetzte man das Kaliumhydroxyd durch Piperidin, so erhielt man eine geringe Menge mattgrünglänzender, in Alkohol schwer löslicher Nadeln neben dem leichter löslichen roten Farbstoff. Die Darstellung etwas größerer Mengen des

blauen Körpers gelang erst nach folgendem Verfahren: Die aus wäßrigem Chinaldinjodäthylat mit Kalilauge bereitete bekannte Base wurde ausgeäthert. Leitet man nun durch diese ätherische Lösung lange Zeit (mehrere Tage) abwechselnd Luft und Kohlensäure, so überzieht sich der Boden mit einer dunklen, violetten Masse von harziger Beschaffenheit. Man goß die Ätherlösung ab, löste das kohlensaure Salz in heißem Wasser und gab unter Kochen Bromkaliumlösung hinzu, wobei sich blaue Flocken abschieden, während im Filtrat der rote Farbstoff blieb, dessen Spektrum gemessen und als Äthylrothomologes erkannt wurde. Die blauen Flocken wurden durch Umsatz mit Natriumpikrat in das Pikrat verwandelt, das sich mit Pinacyanolpikrat identisch erwies (Zersetzungspunkt bei ca. 270°).

5,004 mg (bei 110° getr.) gaben 11,571 mg CO_2 und 2,392 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{25}O_7N_5$:		Gefunden:
C	63,46	63,06 % .
H	4,44	5,35 „ .

Oxydation des Pinacyanolchlorids mit überschüssigem Ferricyankalium. Vongerichten und Höfchen[1]) erhielten bei der Oxydation des Äthylrots bekanntlich N-Äthylchinolon. Dieselbe Verbindung wurde auch aus Pinacyanol nach demselben Verfahren gewonnen. Man muß die starkverdünnte wäßrige Lösung des Pinacyanolchlorids nur sehr langsam in die alkalische Ferricyankaliumlösung eintragen und kräftig rühren, da sich sonst das schwer lösliche, fast schwarze Ferricyansalz abscheidet und sich der Oxydation entzieht. Nachdem der Farbstoff zerstört war und die Lösung hellrötlichgelb geworden, zog man wiederholt mit Äther aus, der nach vorhergehendem Trocknen mit Ätzkali abdestilliert wurde und ein dickes, schwach gefärbtes Öl hinterließ, das unzersetzt destillierte. Das Öl erstarrte auch beim Kühlen mit Eis nicht, wurde aber sofort fest, als man etwas krystallisiertes N-Äthylchinolon, das aus Chinolinjodäthylat nach Decker dargestellt war, einimpfte. Das erstarrte Produkt wurde auf gekühlter Tonscherbe von etwas öliger Beimengung abgepreßt und aus

[1]) Ber. 41, 3061 (1903).

Petroläther krystallisiert. Sein Schmelzpunkt wurde bei 54° festgestellt und gab bei der Mischprobe keine Depression. Aus 2 g Pinacyanolchlorid wurden 0,25 g reines N-Äthylchinolin gewonnen. (Gef. N 9,0; ber. N 8,9%.)

Es wurden auch mehrfache Versuche angestellt, ob etwa Pinacyanol aus Äthylrot oder dessen Homologen [dem Chinaldinäthylchinaldincyanin nach der Nomenklatur von Miethe und Book[1])] mittels Formaldehyd entstehe. Hierbei wurde zwar gefunden, daß die beiden roten Farbstoffe in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von etwas Kalilauge gekocht sich ändern und in violettblaue Körper übergehen, die aber keinerlei Ähnlichkeit mit dem Pinacyanol zeigten.

Über die Homologen der Pinacyanole aus 2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin, sowie aus 2,4,6-Trimethylchinolin (Pseudodicyanine), sowie über die Dicyanine.

(Mitbearbeitet von **C. Bauer, G. Scheibe** und **R. Müller**.)

Wie in der Einleitung bemerkt, sind die nach den Höchster Patenten erhältlichen blauen Farbstoffe aus 2,4-Dimethylchinolin und 2,4,6-Trimethylchinolin als Homologe der Pinacyanole zu betrachten. Da der blaue Farbstoff aus 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat unter dem Namen „Pseudodicyaninjodid" ein Handelsprodukt bildet, wollen wir diesen Namen für die Gruppe beibehalten. Außerdem bilden sich aber aus 2,4-Dimethylchinolin und aus 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat blaue Farbstoffe einer anderen Klasse von Cyaninen, von denen das letztere als „Dicyaninbromid" in den Handel kommt. Wir fanden nun, daß 2-Methyl-4-phenylchinolin[2]), sowie 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin ebenfalls Pseudocyanine, aber keine Dicyanine bilden. Dies ist für die Konstitutionsfrage der Farbstoffe von entscheidender Bedeutung. Bei der Äthylrotbildung greift das Methyl des Chinaldins in die Parastellung des zweiten Chinolinkernes ein, beim 2-Methyl-4-phenylchinolin

---

[1]) Ber. 37, 2016 (1904).

[2]) A. Kaufmann erwähnt [Ber. 45, 1406 u. 1417 (1912)], daß das 4-Phenylchinaldinjodmethylat (2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylat) kein Isocyanin gebe.

ist die Parastellung durch Phenyl ersetzt, es kann also kein Isocyanin entstehen, wohl aber ein Pinacyanolhomologes (4,4'-Diphenylpinacyanol), wie es in der Tat der Fall ist.

Farbstoffe aus 2,4-Dimethylchinolinjodäthylat (Schmp. 214°). Das 2,4-Dimethylchinolin wurde nach dem vorzüglichen Verfahren von Combes[1]) aus Acetylaceton und Anilin gewonnen und durch Erhitzen mit Jodäthyl (am besten unter Druck bei 100°) in das Jodäthylat verwandelt.

2 Mol. Dimethylchinolinjodäthylat wurden in Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 1 Mol. Kaliumhydroxyd, gelöst in 10 Teilen Alkohol, langsam zugegeben. Die gelbe Lösung geht nach und nach in eine grünliche über und bleibt so, wenn man der Luft nicht genügend Zutritt verschafft, selbst nach langem Kochen unverändert. Nach fünfstündigem Kochen ließ man erkalten und Luft zutreten, worauf alsbald die Blaufärbung eintritt und sich nach einigen Stunden grüne Kryställchen abscheiden, die man abfiltriert. Die Mutterlauge wurde nun weiter 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wieder erkalten lassen unter Luftzutritt, worauf sich weitere Krystalle abschieden und das Verfahren noch zweimal wiederholt. Die Krystalle wurden mit warmem Wasser zur Trennung vom Jodkalium ausgewaschen. Die Ausbeute aus 31 g Dimethylchinolinjodäthylat betrug ca. 4 g. Bei einer zweiten Probe wurde von Anfang an Luft durch den Kolben geleitet, wobei die Blaufärbung schon nach 5 Minuten auftrat. Jedoch wurde die Ausbeute dadurch nicht erheblich gesteigert. Zuletzt wurde die blaue Mutterlauge, die nach Abfiltrierung der Krystalle blieb, konzentriert, wobei noch etwas krystallisierter Farbstoff gewonnen wurde, der Rest war harzig, aus einem Gemisch von blauen und roten Farbstoffen bestehend. Die Reaktion ist also äußerst kompliziert. Denn auch die grünen Krystalle bestehen noch aus drei Farbstoffen, von denen ein rotvioletter durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entfernt wird (nur in geringer Menge vorhanden). Der dabei zurückbleibende Farbstoff, anfangs für einheitlich gehalten, löst sich schwer in Alkohol mit blauer Farbe und grünlichblauem Ab-

[1]) Bull. soc. chim. 49, 91 (1888).

lauf. Aus dem Alkohol wurden schöne, grüne, kleine Prismen gewonnen, aus Pyridin, worin leichter löslich, schied sich der Farbstoff in grünen pyridinhaltigen Wärzchen ab. Der aus Alkohol krystallisierte Farbstoff wurde im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

8,108 mg gaben 18,610 mg CO_2 und 4,317 mg H_2O.
14,300 mg gaben 0,671 ccm N bei 11° und 742 mm.
14,508 mg gaben 6,864 mg AgJ.

Berechnet für $C_{28}H_{27}N_2J$:		Gefunden:
C	63,15	62,63 %
H	5,51	5,96 „
N	5,67	5,51 „
J	25,69	25,57 „ .

Jedoch ist auch der mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte Farbstoff noch ein Gemisch zweier isomerer Körper, deren Trennung sehr schwierig ist. Daß ein Gemisch vorlag, sah man schon an dem komplizierten Spektrum, das drei scharfe Absorptionsstreifen, und zwar einen mittelstarken bei 656 $\mu\mu$, einen starken bei 606 und einen schwachen bei 559 $\mu\mu$ aufwies. Die Trennung gelang jedoch durch Überführung in die Bromide. Hierzu wurde das Jodidgemisch in alkoholischer Lösung einige Stunden mit frisch gefälltem Silberbromid gekocht, die filtrierte Lösung eingeengt und stehen gelassen. Es krystallisierten messinggelbe, glänzende Blättchen aus. Die Mutterlauge gab bei weiterer Konzentration noch eine geringe Menge desselben Produktes, der andere Farbstoff [α-Pseudodicyaninbromid[1])] bleibt in der Mutterlauge, da er sehr leicht löslich ist und schlecht krystallisiert. Das Spektrum des krystallisierten Farbstoffs besteht aus einem starken Streifen bei 656 $\mu\mu$ und einem sehr schwachen bei 606 $\mu\mu$. Zur Analyse wurde das Bromid durch längeres Kochen in 50prozent. Alkohol mit Natriumpikrat umgesetzt. Das Pikrat schied sich beim Einengen in feinen dunklen, zu Wärzchen vereinigten Nadeln ab. Diese wurden mit Alkohol gewaschen, dreimal mit Wasser ausgekocht, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

---

[1]) Oder 4,4'-Dimethylpinacyanol.

6,704 mg gaben 16,046 mg CO_2 und 3,310 mg H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{29}O_7N_5$:		Gefunden:
C	64,52	64,41 %
H	4,91	5,47 „ .

Wir nennen diesen Farbstoff, der in seinen Eigenschaften sowie im Spektrum dem Höchster „Dicyaninbromid" entspricht, von dem er sich nur durch den Mindergehalt von 2 Methylen unterscheidet, *α*-Dicyaninbromid. Die blauen Lösungen desselben werden durch Essigsäure nicht viel geändert, durch Mineralsäuren aber entfärbt. Bemerkt sei noch, daß die blauen Lösungen des Farbstoffs im durchfallenden Licht rot erscheinen.

Die Mutterlauge des *α*-Dicyaninbromids wurde zur Trockne verdampft und mit Wasser ausgezogen, dann zu dieser Lösung Alkohol und Natriumpikrat gesetzt und längere Zeit gekocht. Das ausfallende Pikrat des *α*-Pseudodicyanins wurde schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Die Lösungen des Farbstoffs sind blau mit Stich nach Violett, durch Mineralsäuren tritt Entfärbung ein.

6,922 mg gaben 16,274 mg CO_2 und 3,245 mg H_2O.
7,755 mg gaben 0,791 ccm N bei 15° und 726 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{29}O_7N_5$:		Gefunden:
C	64,52	64,12 %
H	4,91	5,25 „
N	11,76	11,57 „ .

Das Spektrum gab einen starken Streifen bei 606 $\mu\mu$ und einen schwachen bei 559 $\mu\mu$, also fast genau wie das Höchster Pseudodicyanin (aus 2,4,6-Trimethylchinolin). Da die Halogensalze des *α*-Pseudodicyanins in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe löslich sind, so enthält die oben angegebene Auskochung des rohen Farbstoffgemenges ebenfalls nicht unbeträchtliche Mengen des Pseudoproduktes. Fällt man die violette Brühe heiß mit etwas Jodkaliumlösung, so fällt das Jodid aus, das durch Umkrystallisieren aus der blauen Alkohollösung in grünlich bronzefarben Kryställchen sich abscheidet. Setzt man zu der wäßrigen Auskochung mehr Jodkalium und läßt erkalten, so zeigen sich noch andere Farbstoffe, nämlich ein blauer mit verwaschenen Streifen vom Absorptionsmaximum bei ca. 591 $\mu\mu$

und ein roter Farbstoff, der merkwürdigerweise das Isocyaninspektrum aufweist, der vielleicht durch Abspaltung von dem Methyl in Parastellung des Dimethylchinolins entstanden ist.

4,4'-Diphenylpinacyanol. Das nötige 2-Methyl-4-phenylchinolin wurde nach C. Beyers Vorschrift gewonnen. Es bildete aus Äther zentimeterlange, prismatische Krystalle vom Schmp. 98—99°. Diese Base wurde mittels Jodmethyl in das bei 205° schmelzende Jodmethylat umgewandelt.

Kocht man 2 Mol. desselben mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd einige Stunden in Methylalkohollösung unter Luftzutritt, so geht die anfangs braungelbe Farbe der Lösung nach und nach in schmutzig Dunkelgrün über und scheidet äußerst schwer lösliche, grüne Kryställchen ab, die stark verfilzt aussehen. Sie wurden abgesaugt, dann mit Wasser ausgekocht, wobei neben Jodkalium Spuren eines roten Farbstoffs gelöst wurden, und aus sehr viel Holzgeist umkrystallisiert. Er löst sich darin sowie in Weingeist äußerst schwer mit tiefblauer Farbe und grünem Ablauf. In dicken Schichten ist diese Lösung rot durchscheinend, wie beim Pseudodicyanin. Etwas leichter löst sich der Farbstoff in heißem Pyridin. Aus 8 g Jodmethylat wurden etwa 0,4 g des reinen Farbstoffs gewonnen. Die Maxima der Absorption liegen für den Hauptstreifen bei 624 $\mu\mu$, für den Nebenstreifen bei 576 $\mu\mu$.

Zur Analyse wurde der Farbstoff lange im Toluolbad getrocknet, enthielt jedoch auch dann noch Krystallalkohol, wie dies ja auch von anderen Cyaninen bekannt geworden ist.

7,363 mg gaben 18,295 mg CO_2 und 3,584 mg H_2O.
7,058 mg gaben 17,605 mg CO_2 und 3,402 mg H_2O.
16,102 mg gaben 6,217 mg AgJ.
20,786 mg gaben 7,997 mg AgJ.

Berechnet für $C_{34}H_{37}N_2J + CH_4O$:		Gefunden:	
C	67,50	67,77	68,03 %
H	5,02	5,61	5,39 „
J	20,40	20,87	20,80 „ .

Dagegen war das Pikrat, das in alkoholischer Lösung durch Umsatz mit Natriumpikrat, wie oben beschrieben, gewonnen wurde und ein dunkles, fast schwarzes, krystallinisches Pulver bildete, nach dem Trocknen im Toluolbade alkoholfrei.

6,330 mg gaben 16,138 mg CO_2 und 2,452 mg H_2O.

Berechnet für $C_{40}H_{29}O_7N_5$:		Gefunden:
C	69,44	69,53 %
H	4,23	4,33 „ .

Bei der Bildung dieses Cyanins konnte keine Spur eines Farbstoffes gefunden werden, der mit den Dicyaninen Ähnlichkeit hätte.

Dasselbe gilt auch für das analoge 4,4′-Diphenyl-6,6′-dimethylpinacyanol, das aus 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolinjodmethylat gewonnen wurde. Letzteres wurde aus p-Toluidin und Benzoylaceton nach dem Verfahren C. Beyers gewonnen. Der genau so wie der vorige Farbstoff gewonnene Körper ist diesem außerordentlich ähnlich, besonders in der Farbe und Löslichkeit der Salze. Die Maxima der Absorptionsstreifen liegen hier bei 631 $\mu\mu$ für den Haupt- und bei 581 $\mu\mu$ für den Nebenstreifen. Das Pikrat wurde analysiert und ergab 69,73% C und 4,94% H. (Ber. für $C_{42}H_{33}O_7N_5$ 70,07% C und 4,62% H.)

Die blauen Farbstoffe aus 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat (technisches Pseudodicyanin und Dicyanin).

Das 2,4,6-Trimethylchinolin wurde teils nach dem Verfahren von W. Pfitzinger[1]), teils nach dem von Combes gewonnen. Letzteres Verfahren lieferte uns bessere Ausbeuten an reiner Base, die schöne, dicke Prismen vom Schmp. 47—48° bildete.[2])

Zur Überführung in das Jodäthylat wurde die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl etwa 15 Stunden lang zum Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Das hellgelbe, krystallinische Produkt schmolz nach dem Trocknen bei 100° bei 178—180°. Läßt man es an der Luft liegen, so wird es weiß durch Wasseranziehung. Aus heißem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen Prismen, die durch Erhitzen wieder gelb werden und bei längerem Trocknen auf dem Wasserbade alles Krystallwasser verlieren. Die wasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 40 u. 582 (1888).

[2]) Wir verdanken den Höchster Farbwerken eine größere Menge dieses Materials.

haltigen Krystalle sintern beim Erhitzen im Kapillarrohr bei ca. 120° zusammen. Die aus Wasser erhaltenen farblosen Prismen wurden 2 Tage an der Luft liegen gelassen, gewogen und bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbade entwässert.

0,7208 g verloren dabei 0,0372 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}NJ + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,2	5,16 %.

Das Jodäthylat krystallisiert also mit 1 Mol. H_2O. Krystallisiert man dasselbe aus 70 prozent. Alkohol, so erhält man gelbe (wasserfreie) und farblose Krystalle nebeneinander.

Darstellung der Farbstoffe. 32,7 g 2,4,6-Trimethylchinolinjodäthylat wurden in 200 g absolutem Alkohol heiß gelöst, dann mit 2,8 g Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung versetzt und einige Stunden unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Die anfangs braune Lösung wird dabei zunächst schmutziggrün und erst viel später etwas blau. Man leitete nun durch die heiße Lösung etwa ½ Stunde Luft hindurch, wodurch sie tiefblau wurde und schon in der Hitze, reichlicher beim Abkühlen, grünglänzende Kryställchen abschied, von denen man absaugte. Deren Mutterlauge wurde nun abermals 3 bis 4 Stunden zum Sieden erhitzt, dann wieder Luft durchgeleitet und dies Verfahren mehrere Male wiederholt, bis sich auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte keine Krystalle mehr abschieden. Diese wogen zusammen nach Auswaschen mit kaltem Wasser 7—7,5 g. Setzt man von vornherein dem Ansatz 4—5 ccm 40 prozent. Formaldehyds zu, so geht die Abscheidung der Krystalle (häufig unter starkem Stoßen der Flüssigkeit) etwas rascher vor sich, jedoch wird die Ausbeute dadurch nicht erheblich gesteigert. Die von den Krystallen abfiltrierte tiefblaue Mutterlauge hinterließ nach dem Verdampfen des Alkohols viel bronzefarbiges Harz, aus dem durch Auskochen mit Wasser neben einem blauen Farbstoff auch ein hellroter ausgezogen wurde, leider in so geringer Menge, daß wir ihn nicht rein gewinnen konnten. Die abgeschiedenen 7—8 g wiegenden Krystalle bestehen aus mindestens drei Farbstoffen, zwei blauen und einem rotvioletten. Zur Trennung wurden die fein zerriebenen Kryställchen zunächst 4—5 mal mit je 300 ccm Wasser ausgekocht, man erhält dabei eine tiefe

violette Brühe, aus welcher sich beim Erkalten Pseudodicyanin neben sehr wenig Dicyanin abscheidet. Hiervon wurde abgegossen und die rotviolette Mutterlauge mit Jodkalium versetzt, wobei ein metallglänzender, fast schwarzer Niederschlag ausfiel, der aus wenig Alkohol in prächtigen, dicken, metallglänzenden Prismen sich abschied. Die Menge desselben betrug etwa 0,2 g. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch Zusatz von Alkohol etwas bläulicher wird. Mineralsäuren entfärben sofort. Leider gestatteten die geringen Ausbeuten eine nähere Untersuchung bisher nicht. Die zwei übrigbleibenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen Farbstoffe [Pseudocyanin (Hauptprodukt) und Dicyanin] adsorbieren sich gegenseitig trotz verschiedener Löslichkeit sehr stark, so daß ihre Trennung in Form der Jodide sehr mühsam ist. Das Farbstoffgemenge wurde zweimal mit größeren Mengen 90prozent. Alkohol umgekocht. Hierbei geht das meiste Pseudodicyaninjodid neben wenig Dicyaninjodid, das sich beim Erkalten des Alkohols meist winder abscheidet, in Lösung. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man das Pseudodicyaninjodid, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Sprit rein wird und so in schönen, mattgrün glänzenzenden Prismen erhalten wurde. Das beim Auskochen mit Alkohol zurückbleibende, vereinigt mit dem aus der Spritlösung beim Erkalten abgeschiedene Dicyaninjodid ist aber noch nicht frei vom Pseudodicyanin. Es wurde mehrere Male aus heißem Pyridin umkrystallisiert, worin es ebenfalls viel schwerer löslich als das Pseudoprodukt ist, und so zuletzt nahezu spektralrein in schönen, grünen Nadeln erhalten, die mit Alkohol gewaschen wurden.

Analyse des Dicyaninjodids aus Pyridin.

0,2621 g verloren nach 5stündigem Trocknen im Xylolbade 0,0183 g Pyridin = 6,9 % = 1/2 Mol. (ber. 7,3 %).

0,2418 g gaben 0,1069 g AgJ.

Berechnet für $C_{33}H_{31}N_2J$:		Gefunden:
J	24,2	23,9 %.

Das durch Umsetzen mit Natriumpikrat in alkoholischer Lösung gewonnene Dicyaninpikrat bildet grünschwarze, metallglänzende Nädelchen, schwer löslich in Alkohol.

0,1744 g gaben 0,4186 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_7N_5$:		Gefunden:
C	65,48	65,46 %
H	5,3	5,6 „ .

Dicyaninbromid. Dieses läßt sich viel leichter vom Pseudodicyaninbromid trennen als das Jodid. Zu diesem Zweck wurde das Jodid in 50 prozent. Alkohol suspendiert, mit Bromsilber gekocht, vom Jodsilber heiß filtriert und letzteres mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, da das Jodsilber den Farbstoff sehr hartnäckig zurückhält. Beim Einengen der alkoholischen Filtrate scheidet sich zunächst das Dicyaninbromid in schönen, lichtgrünen Nädelchen ab, während das viel leichter lösliche Pseudodicyaninbromid erst bei sehr starker Konzentration zur Abscheidung gelangt. Das Dicyaninbromid zeigte nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein reines Spektrum, und zwar einen Hauptstreifen, dessen Maximum bei 662 $\mu\mu$ und einen schwachen Nebenstreifen bei 610 $\mu\mu$. Die Lösungen des Dicyaninjodids oder -bromids sind in dünnen alkoholischen Schichten grün, in dicken prächtigblau, sie färben grünstichigblau. Die blauen Lösungen werden durch Mineralsäuren sofort entfärbt. Das Dicyaninbromid krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. H_2O, das nach langem Trocknen im Toluolbade entwich.

0,1557 g verloren 0,0054 g = 3,6 % (ber. 3,6 %).
0,1502 g (getrocknet) gaben 0,0602 g AgBr.

Berechnet für $C_{28}H_{31}N_2Br$:		Gefunden:
Br	16,9	17,04 % .

Pseudodicyanjodid. Dieses schöne, grüne Prismen bildende Salz (aus Alkohol) löst sich mit reinblauer Farbe in Holzgeist, Alkohol oder Aceton, diese Lösungen lassen in mäßig dünnen Schichten das Licht rotviolett durch, die sehr dünnen Schichten sind hellgrünlich. Die blauen Lösungen werden durch Wasser rotviolett, durch Mineralsäuren zuerst schmutzigbraun, durch weiteren Zusatz von Säure farblos. Das Jodid behält auch nach dem Trocknen im Toluolbade noch Alkohol zurück, bei höherem Trocknen im Xylolbade entwich neben Alkohol auch etwas Jod.

0,1620 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0686 g AgJ.

Berechnet für $C_{28}H_{31}N_2J + C_2H_6O$:		Gefunden:
J	22,6	22,8 % .

Das Pikrat gab gute Werte. Es bildet aus heißem Alkohol schöne, dunkelgrüne Blättchen, die bei 110° getrocknet wurden.

0,1399 g gaben 0,3374 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{33}O_7N_5$:		Gefunden:
C	65,48	65,5 %
H	5,3	5,6 „

Das Absorptionsspektrum zeigt zwei charakteristische Streifen im Gelb und im Grün, ersterer zeigt ein Maximum bei 611 $\mu\mu$, letzterer (schwächer) bei 565 $\mu\mu$.

Zur Konstitution der Dicyanine und Pseudodicyanine.

Die Pseudodicyanine sind nach ihrem Verhalten und Spektrum als Homologe des Pinacyanols zu betrachten, während die Dicyanine anders konstituiert sein müssen. Da für die Bildung der Pseudodicyanine lediglich die α-Methylgruppen verantwortlich sind und Substanzen, die solche Methylgruppen nicht enthalten, wie Lepidinjodäthylat, keine Pinacyanole geben, so war zu vermuten, daß bei der Dicyaninbildung die in 4-Stellung befindliche Methylgruppe beteiligt ist. Dies ergibt sich zunächst negativ daraus, daß weder Chinaldin, noch 2-Methyl-4-phenylchinolin oder 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin Substanzen vom Dicyaninspektrum gaben, sondern solche von Pinacyanolcharakter, dann aber auch positiv daraus, daß Chinaldinjodäthylat, gemischt mit einem gleichen Mol. Lepidinjodäthylat, in der Tat neben etwas des Äthylrothomologen auch einen blauen, schwer löslichen Farbstoff ergab, der aus einem Gemenge von Chinaldinblau (Pinacyanol) und einem zweiten blauen Körper mit dem Dicyaninspektrum übereinstimmte (Hauptstreifen bei 655,5 $\mu\mu$). Da leider nur wenig Lepidin zur Verfügung stand, konnte der Farbstoff noch nicht genauer untersucht werden. Wir hoffen aber bald darüber berichten zu können. Ebenso gedenken wir über die roten Farbstoffe, die als Nebenprodukte bei der Bildung der Cyanine aus 2,4-Dimethylchinolin bzw. 2,4,6-Trimethylchinolin in verhältnismäßig geringen Mengen entstehen, bald etwas Genaueres mitteilen zu können. Da diese Farbstoffe teils Isocyanincharakter besitzen, teils einem anderen Typus von Cyaninen angehören (vgl. Einleitung), so können sie sich, falls die bisherigen Anschauungen

über die Konstitution der Isocyanine richtig sind, nur durch Abspaltung von Methylgruppen in der α- bzw. γ-Stellung bilden. Dies wäre bei der langen Dauer der Operationen ja keineswegs zu verwundern.

Zum Schluß sei bemerkt, daß Herr Dr. G. Scheibe beim Messen der Spektren dieser Farbstoffe einige interessante Gesetzmäßigkeiten gefunden hat, die er nach Vervollständigung des Materials publizieren wird.

Dankbar gedenken wir bei diesen Arbeiten der großen Hilfe, die uns die vorzügliche Mikroanalyse nach Pregl gewährt hat.

Erlangen, im August 1918.